

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ DIFÚZE KOVOVÝCH IONTŮ V
HUMINOVÉM GELU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUKÁŠ MASÁR

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

MATEMATICKÉ MODELOVÁNÍ DIFÚZE KOVOVÝCH IONTŮ V HUMINOVÉM GELU

MATHEMATICAL MODELLING DIFFUSION OF METAL IONS IN HUMIC GEL

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUKÁŠ MASÁR

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARTINA KLUČÁKOVÁ,
Ph.D.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0263/2008	Akademický rok: 2008/2009
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Lukáš Masár	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí bakalářské práce:	doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.	
Konzultanti bakalářské práce:	Ing. Petr Sedláček	

Název bakalářské práce:

Matematické modelování difúze kovových iontů v huminovém gelu

Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše.
2. Seznámení se se SW.
3. Matematické modelování difúze.
4. Diskuse a závěr.

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Lukáš Masár
Student(ka)

doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Náplňou tejto bakalárskej práce bola simulácia difúzných procesov, prebiehajúcich v reaktívnych gélových prostrediach, pomocou softwaru COMSOL Multiphysics. Účelom tohto štúdia bolo vytvorenie komplexného súboru modelov, následne využiteľných pre interpretáciu experimentálnych dát, získaných pri štúdiu transportu kovových iónov v hydrogélach huminových kyselín. Hlavná pozornosť bola venovaná vplyvu pórovitosti modelového prostredia a chemických interakcií na difúzne charakteristiky (predovšetkým difúzny tok). Pri simulácii vplyvu chemickej reakcie boli použité rôzne kinetické modely (jednosmerná reakcia prvého, druhého prostredia a spätná reakcia).

ABSTRACT

The subject of this bachelor thesis was simulation of diffusion processes proceeding in the reactive gelous media using the COMSOL Multiphysics software. The aim of this study was to develop a comprehensive set of models available for the interpretation of experimental data obtained in the study of metal ions transport in the humic acids hydrogel. The main consideration was given to the influence of porosity modelling and chemical interactions on the diffusion characteristics (mainly diffusion flow). Within the simulation of the influence of chemical reactions, different kinetic models were used (one-way reaction of first and second order and reverse reaction).

Kľúčové slová

Difúzia, COMSOL Multiphysics, kinetika difúzie

Key words

Diffusion, COMSOL Multiphysics, kinetics of diffusion

Masár, L. *Matematické modelování difúze kovových iontů v huminovém gelu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 38 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Martina Klučáková, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a sám citoval. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využívaná ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....

podpis študenta

Na tomto mieste by som veľmi rád poďakoval svojej vedúcej, pani doc. Ing. Martine Klučákovej, Ph.D. za poskytnuté rady a pripomienky a taktiež pánovi Ing. Petrovi Sedláčkovi za trpezlivosť a jasnú myšlienku tejto práce, za jeho pomoc, energiu a ochotu. Taktiež chcem poďakovať za pomoc pánovi Ing. Jiřímu Kislingerovi a všetkým, ktorí to so mnou odtrpeli. Veľké ĎAKUJEM.

OBSAH

ÚVOD	6
1 TEORETICKÉ ZÁKLADY	7
1.1 Difúzia	7
1.1.1 Princíp difúzie	7
1.1.2 Fickove zákony	8
1.2 Difúzia s reakciou	10
1.3 Difúzia v géloch.....	12
1.3.1 Gély ich príprava a rozdelenie	12
1.3.2 Difúzia v pórovitom médiu	13
1.4 Metóda konečných prvkov	15
1.4.1 História	15
1.4.2 Úvod do metódy konečných prvkov	15
1.4.3 COMSOL Multiphysics	17
2 CIEĽ PRÁCE	19
3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	20
3.1 Zadania príkladov riešenia difúzií.....	20
3.2 Riešenie pomocou COMSOL Multiphysics	21
4 VÝSLEDKY.....	25
4.1 Vplyv dimenzionality prostredia.....	25
4.2 Vplyv pórovitosti	27
4.3 Reakcia prvého poriadku	30
4.4 Reakcie druhého poriadku	32
4.5 Spätné reakcie.....	34
5 ZÁVER.....	36
6 LITERÁRNE ZDROJE A REŠERŠE.....	37

ÚVOD

Systémy s riadeným uvoľňovaním aktívnej látky nachádzajú široké využitie v rôznych aplikačných oblastiach. V poľnohospodárstve sa s veľkým záujmom využívajú „inteligentné“ hnojivá, umožňujúce postupné uvoľňovanie nutrientov v čase alebo s reakciou na zmenené vonkajšie podmienky. Ešte markantnejší je potenciál týchto systémov v oblasti medicíny a farmácie. V súčasnej dobe, keď svet ohrozujú najrozdielnejšie civilizačné choroby a rôzne mutácie vírusov, voči ktorým ľudstvo nenašlo žiadny účinný liek, sa v rôznych odvetviach priemyslu ako aj v chémii skupiny vedcov začali zaoberať vyriešením daného globálneho problému.

Farmaceutické spoločnosti vynakladajú miliardy USD na nájdenie účinných liekov voči najrozdielnejším smrteľným ochoreniam. Okrem výberu správnej aktívnej látky tiež podstatnú úlohu hrá taktiež príprava vhodnej liekovej formy. Aplikácia hydrogélu sa javí ako nádejný spôsob, ktorým je možné zaistiť ciele a riadené uvoľňovanie liečiva. Už v súčasnej dobe existujú lieky s riadeným uvoľňovaním liečiv, ktoré majú veľkú budúcnosť. Aplikáciou týchto systémov je možné dosiahnuť napríklad toho, že po užití lieku sa liek vstrebaáva po častiach a udržiava stálu koncentráciu liečiva v tele počas 12 hodín. Existujú systémy, u ktorých je uvoľňovanie riadené zmenou botnania gélu v rôznom prostredí, iné hydrogélkové nosiče riadia vyplavovanie aktívnej látky postupným rozpúšťaním (spôsobené napr. hydrolýzou) hydrogélkovej matrice. Celá rada systémov je samozrejme riadená difúziou. Aktívna látka je rovnomerne rozptýlená v disperznom prostredí gélu a jej uvoľňovanie je regulované dvomi efektmi: difúziou cez pórovité gélkové prostredie a prípadnou interakciou s pevným disperzným podielom gélu. Na základe týchto predpokladov je veľmi dôležité poznať, ako sa reakcia o rôznej kinetike prejaví na transporte difundujúcej látky.

História výskumu huminových látok ako potenciálneho substrátu pre prípravu moderných agrochemických systémov má na Ústave fyzikálnej a spotrebnej chémie Fakulty chemickej dlhú tradíciu. V rámci tohto výskumu je dávany veľký dôraz na štúdium interakcie týchto materiálov s nízkomolekulárnymi iónovými látkami. Toto štúdium umožňuje nielen pochopiť zákonitosti transportu iónov (buď aktívnych látok alebo polutantov) v prírodných systémoch, ktorých súčasťou sú huminové látky (pôdy, sedimenty), ale tiež využiť tieto nové poznatky pre optimalizáciu prípravy vhodných typov hnojív. Ako modelová fáza pre experimentálne štúdium difúzie týchto látok v huminových matriciach sa používa huminový hydrogél. Za niekoľko rokov tohto výskumu bolo nazhromaždené veľké množstvo experimentálnych dát. Vhodným nástrojom ich interpretácie je počítačová simulácia difúzných procesov.

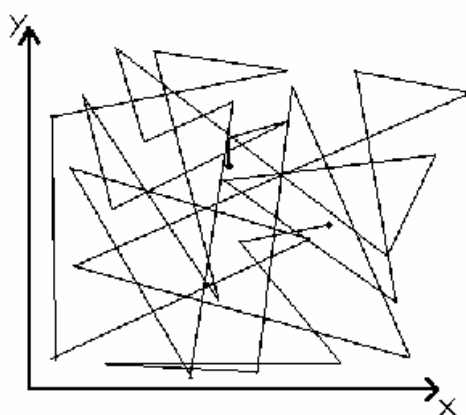
Náplňou tejto bakalárskej práce je preto vytvoriť pomocou počítačovej simulácie difúzných procesov v odpovedajúcich modelových systémoch súbor dát, ktorý bude možné následne použiť na interpretáciu experimentov, zameraných na difúziu kovových iónov v géloch huminových kyselín.

1 TEORETICKÉ ZÁKLADY

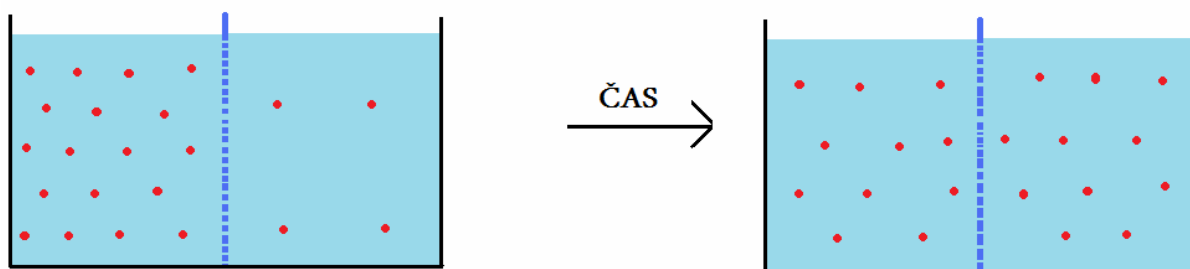
1.1 Difúzia

1.1.1 Princíp difúzie

Pod pojmom *difúzia* rozumieme prestup látky, ktorý sa uskutočňuje ako relatívny mikroskopický transport častíc niektorej zložky zmesi určitým smerom v navonok nehybnej fázi (fáza, ktorá sa ako celok nepohybuje), je dôsledkom prirodzeného pohybového stavu častíc [1]. Ten je spôsobený neusporiadaným pohybom molekúl; molekuly v nehybnom roztoku menia svoju pozíciu na základe *Brownového pohybu* (viď Obr. 1). Základnou črtou tohto pohybu je fakt, že molekula sa nepohybuje po žiadnej preferovanej trajektórii.



Obr. 1 Brownov pohyb- pohyb častice po neusporiadanej trajektórii



SEMIPERMEABILNÁ MEMBRÁNA

Obr. 2 Membránová difúzia – prechod látky cez semipermeabilnú membránu

Z makroskopického hľadiska je vždy tento jav pozorovaný z miesta vyššej koncentrácie do miesta s nižšou koncentráciou (viď Obr. 2). Pre vysvetlenie uvažujeme o horizontálnom rozhraní medzi dvoma rovnako veľkými objemovými elementmi o rôznej koncentrácii danej látky v rozpúšťadle (koncentrácia v dolnom elemente je vyššia) [2]. Nie je možné popísať presný pohyb jednej molekuly v danom časovom intervale. Z tohto môžeme predpokladať, že určitá frakcia molekúl prejde z dolného elementu do elementu horného. Rovnako veľká frakcia molekúl musí prejsť v opačnom smere z horného do dolného objemového elementu.

Vidíme, že jednoducho preto, že v dolnom elemente je viac molekúl sledovanej látky, musí preto prejsť viac týchto molekúl do elementu horného ako v opačnom smere. Makroskopicky preto sledujeme pohyb látky v smere jej klesajúcej koncentrácie. Prirodzená vlastnosť látok je schopnosť sa pohybovať a rozptyľovať sa do celého priestoru, kde s postupom času dôjde k vyrovnaní koncentrácie.

Hnacou silou prestupu látky v nehybnej fázi je rozdiel koncentrácie transportovanej zložky v dvoch miestach, medzi ktorými sa transport uskutočňuje. Všeobecne platí; pri konštantnej teplote a tlaku maximálna práca (nie objemová), ktorú môže vykonať jeden mol látky pri transporte z miesta s chemickým potenciálom μ do miesta s potenciálom $\mu + d\mu$ je $dw = d\mu$ (1). V systéme, kde je chemický potenciál funkciou priestorovej súradnice x , dostávame

$$dw = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} dx \quad (1)$$

a po porovnaní so všeobecným teoretickým vyjadrením práce

$$dw = -F dx \quad (2)$$

kde F je hnacia sila pôsobiaca v opačnom smere (2). Zaujímavé je, že smernica poklesu chemického potenciálu pozdĺž priestorovej súradnice môže byť reprodukovaná sila, pôsobiaca na 1 mol častíc (3).

$$F = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (3)$$

Táto sila F vyjadruje tendenciu častíc k rozptýleniu. Ich podstata podľa druhého termodynamického zákona je v tom, že chemický systém vždy zvyšuje svoju entropiu (miera neusporiadanosti), čím dospeje do stavu s najnižšou vnútornou energiou [3].

V prakticky často vyskytujúcom prípade rozpúšťadla a rozpustenej látky nedifunduje len jedna látka do druhej. Proces je pre oboje aj látku a rozpúšťadlo vzájomný. Tomuto prípadu hovoríme, že sa jedná o *binárnu difúziu*. Okrem toho, pretože tepelný pohyb prebieha i v čistých látkach a rovnovážnych zmesiach, definujeme tiež *samodifúziu*, ktorou je definovaný pohyb molekuly v prostredí o nulovom koncentračnom gradiente.

Rýchlosť difúzie nie je vždy rovnaká. V plynach difúzia prebieha rýchlosťou rádovo $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, v kvapalinách je to približne $0,05 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ a v pevných látkach je rýchlosť difúzie najpomalšia a to len okolo $10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ [4].

1.1.2 Fickove zákony

Ako vieme podstatu difúzie tvorí neusporiadaný molekulový pohyb, ktorý je analogický aj pri vedení tepla. Túto podobnosť ako prvý dokázal a objasnil Adolf Fick [4]. Adolf Fick na základe jeho hypotézy vytvoril matematický aparát, v ktorom objasňuje difúzne procesy prepisom známych rovníc pre analogické javy – Fourierovým zákonom vedenia tepla a Ohmovým zákonom pre vedenie elektriny. Definoval jednorozmerný difúzny tok $J_1 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$,

$$J_1 = Aj_1 = AD \frac{\partial c_1}{\partial x} \quad (4)$$

kde A je považovaná veľkosť plochy, cez ktorú látka difunduje, j_1 je tok cez jednotkovú plochu, c_1 je koncentrácia a x je vzdialenosť (4). Koeficient D udáva mieru mobility molekúl v danej látke, ktorý označujeme ako *difúzny koeficient* a jeho jednotka je $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ako už bolo povedané v sústave nikdy nedifunduje len jedna látka, ale difúzia sa týka všetkých látok, ktoré sú v systéme. Pretože všetky látky v systéme sú navzájom prepojené, čo si môžeme predstaviť tak, že v jednej látke existuje koncentračný gradient, ktorý spôsobuje jej difúzny tok, tak musí existovať aj rovnako veľký difúzny gradient druhej látky, ktorý pôsobí druhým smerom tak, aby nastala v sústave rovnováha [5].

Difúzny koeficient najčastejšie závisí na zložení zmesi. Pri dvojzložkových sústavách je v ideálnom prípade (plyn za nízkeho tlaku) možné vypočítať difúzny koeficient podľa vzťahu (5) ako vážený priemer *difúzných koeficientov* označených molekúl

$$D = \frac{c_2 D_1^* + c_1 D_2^*}{c_1 + c_2} = y_2 D_1^* + y_1 D_2^* \quad (5)$$

kde y_1 a y_2 sú molárne zlomky látok 1 a 2 v zmesi [4]. Vzťahy pre vzájomné prepočty difúzných koeficientov u zložitejších prípadov uvádza *prvý Fickov zákon*, ktorý Fick odvodil v tvare (6) a je možné ho zapísať ako

$$j_1 = -D \cdot \text{grad } c_1 = -D \nabla c_1 \quad (6)$$

kde difúzny tok má charakter vektorovej veličiny a odpovedá množstvu látky prenesenej cez jednotkový objem za jednotku času (rozmer veličiny je $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

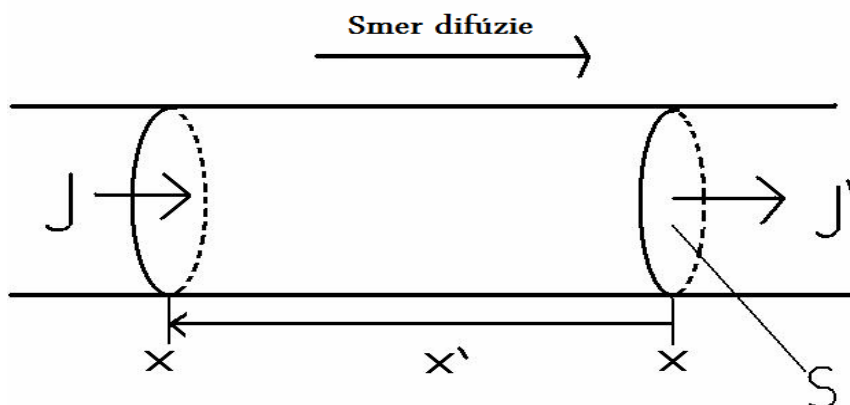
Okrem tohto jedného zákona Fick odvodil aj paralelu k Fourierovmu zákonu konverzie tepla, ktorý nazývame *Druhý Fickov zákon*. Ten nám vyjadruje časovú zmenu koncentrácie difundujúcej látky pri nestacionárnej difúzii. Tento zákon si môžeme jednoducho odvodiť. Keď si predstavíme, že máme objemový element trubice, v ktorej prebieha difúzia; $V = S \cdot \Delta x$ (viď Obr. 3). V tomto objeme za čas dt narastie koncentrácia – pribudne dn látky (7) [6]

$$dn = (J - J') \cdot S \cdot dt \quad (7)$$

platí, že $dc = \frac{dn}{V} = \frac{dn}{S \cdot \Delta x}$

$$dc = \frac{dn}{S \cdot \Delta x} \Rightarrow \frac{dc}{dt} = \frac{(J - J') \cdot S}{S \cdot \Delta x} \Rightarrow \frac{(J - J')}{\Delta x} \Rightarrow -\frac{\Delta J}{\Delta x} \quad (8)$$

$$-\frac{\Delta J}{\Delta x} \cong -\frac{dJ}{dx} = -\frac{d\left(-D \cdot \frac{dc}{dx}\right)}{dx} \quad (9)$$



Obr. 3 Objemový element trubice, kde prebieha difúzia

$$dc = \frac{dn}{V} = \frac{dn}{S \cdot \Delta x}$$

Získavame Druhý Fickov zákon v tvare (10). Všeobecná forma zákona je (11) [8].

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2 c}{dx^2} \quad (10)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \text{div}(D \cdot \text{grad } c_1) = D \cdot \text{div grad } c_1 \quad (11)$$

Pokiaľ platí $D \neq D(c)$. Rovnica (10) je nezávislá na súradnicovom systéme, môže byť vyjadrená pre karteziánsky, sférický alebo cylindrický súradnicový systém i pre ďalšie špeciálne systémy súradníc [1].

1.2 Difúzia s reakciou

U difúzií vychádzame zo základnej rovnice, ktorá nám popisuje prenos hmoty, takzvaná bilancia. Lokálna bilancia celkovej hmotnosti (12) má tvar

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \rho \mathbf{v} = 0 \quad (12)$$

kde prvý člen nám vyjadruje zmenu hmotnosti v nehybnom jednotkovom objeme za čas a druhý člen nám vyjadruje prítok hmotnosti do objemu cez povrch za jednotku času v dôsledku konvekcie [7]. Spriemerovaná *barycentrická rýchlosť* \mathbf{v} , na ktorú sa vzťahujú rýchlosti jednotlivých zložiek predstavuje rýchlosť zmesi ako celku a má význam rýchlosti ťažiska. Z tohto nám vychádza, že základom všeobecnej podoby rovnice pre bilanciú zložky je logická bilancia.

množstvo látky 1 akumulovanej v objemovom elemente	=	tok látky 1 do elementu mínus tok látky z elementu	+	množstvo látky 1 vyprodukovanej v elemente homogénnej chemickou reakciou
---	---	--	---	--

Najčastejšou matematickou podobou rovnice pre difúziu sa uvádza vo vektorom označení [1].

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \nabla^2 c_1 - \nabla \cdot c_1 \mathbf{v}^0 + \dot{r}_1 \quad (13)$$

V prípade voľnej difúzie prítomnosť reakcie výrazne ovplyvňuje rýchlosť difúzie a to znížením hodnoty zdanlivého difúzneho koeficientu a zvýšením toku látky cez rozhranie. Pre reakciu 1. poriadku je rýchlosť premeny reaktantu 1 na produkt 2 definovaná vzťahom

$$\dot{r}_1 = \frac{\partial c_2}{\partial t} = k c_1 \quad (14)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - k c_1 \quad (15)$$

k , je rýchlostná konštanta reakcie 1. poriadku. Keď predpokladáme, že reakcia, kde v jej dôsledku dochádza k imobilizácii difundujúcej látky, prebieha veľmi rýchlo v porovnaní s rýchlosťou difúzie. V tomto prípade môžeme uvažovať o vzniku lokálnej rovnováhy medzi voľnými a imobilizovanými frakciami difundujúcej látky

$$c_2 = K \cdot c_1 \quad (16)$$

a rovnica prechádza do tvaru

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - K \frac{\partial c_1}{\partial t} \quad (17)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{D}{K+1} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (18)$$

Čo je obdobná rovnica, vyjadrujúca druhý Fickov zákon. Substitúciou

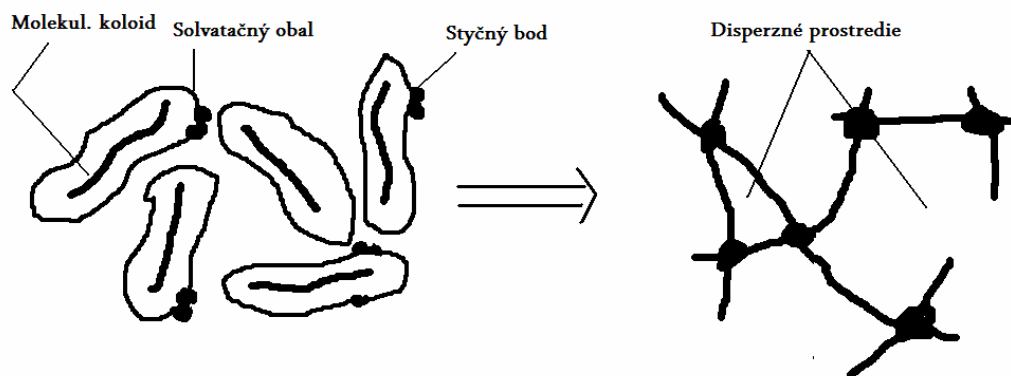
$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{K+1} \quad (19)$$

dostaneme vzťah pre efektívny *difúzny koeficient*, čo je zdanlivý difúzny koeficient látky, ktorý zahŕňa vplyv chemickej reakcie [2]. Tento prístup sa veľmi často používa v prípadoch jednoduchých interakcií ako prvý nástroj pre interpretáciu experimentálnych dát. V iných prípadoch je nutné riešiť rovnice podstatne zložitejšie. Kde analytické riešenie takýchto rovníc je v niektorých prípadoch úplne nemožné, v iných dosť časovo náročné a v dnešnej „počítačovej“ dobe aj neefektívne, preto na riešenie používame COMSOL Multiphysics.

1.3 Difúzia v géloch

1.3.1 Gély ich príprava a rozdelenie

Sústava gél vzniká buď chemickým siet'ovaním z lyofóbných alebo z lyofilných koloidov, ak je stabilizačný faktor (solvatačný obal, elektrická dvojvrstva) na niektorých miestach narušený. Miesto, v ktorom dochádza k narušeniu stabilizačného obalu hovoríme **styčné miesto**. V tomto mieste dochádza k prepojeniu micél a vytvorí priestorovú sieť, kde v ich medzerách je obsiahnuté disperzné prostredie pôvodného koloidu. Tomuto procesu hovoríme **gelácia** (viď Obr. 4). Vzniknutý gél je charakterizovaný čiastočnou pevnosťou (vďaka zosieťovaniu štruktúry), ale i pohyblivosťou (tekutosť) [9].



Obr. 4 Vznik gélovej štruktúry

Gély môžeme z lyofóbných alebo z lyofilných koloidov pripraviť rôznymi spôsobmi, medzi najčastejšie patrí *riadená kolagulácia*. Gély delíme podľa rôznych kritérií. Jedným z nich je del'ba podľa chovania sa útvaru, ktorý vznikne z vysušeného gélu po opätovnom pridaní rozpúšťadla.

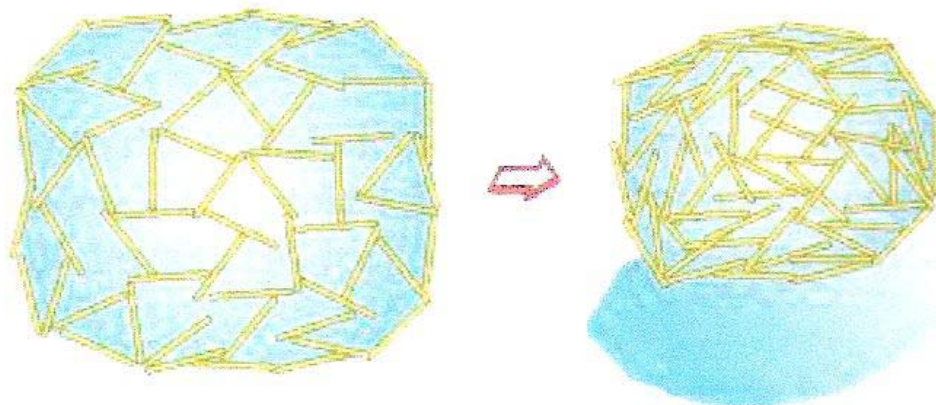
GÉL → (vysušenie) → XEROGEL → (botnanie) → GÉL

Gély, ktoré sa chovajú tak, že pri pridaní rozpúšťadla ku xerogélu vznikne gél nazývame *vrátne (reverzibilné)*. Medzi takéto gély patria lyofilné koloidy. Gélom, u ktorých ani opätovným pridaním rozpúšťadla nedosiahneme gélový stav hovoríme *nevrátne (ireverzibilné)* gély. Sú to napríklad gély z lyofóbných koloidov.

Botnanie gélov delíme na *obmedzené* a na *neobmedzené*. Keď xerogél prejde len do stavu gélu, hovoríme o obmedzenom botnaní. Pri situácií, kde pridaním ďalšieho rozpúšťadla dôjde k rozpusteniu gélu späť na lyofilný koloid hovoríme o neobmedzenom botnaní.

U gélov sa taktiež stretávame s rôznymi druhmi správania a to podľa toho, ako sa správajú pri určitom mechanickom rozrušovaní. Môže nastať situácia, pri ktorej gél mechanicky rozrušujeme (miešame) a ten následne prejde do stavu koloidu a po ukončení miešania sa vráti späť do stavu gélu. Takýto tento dej nazývame *tixotropia*. O *reopexii* hovoríme vtedy, keď pri mechanickom rozrušovaní (miešaní) nám koloid prejde do stavu gélu a po ukončení miešania sa vráti späť do stavu koloidu.

Synerézia je proces starnutia gélu (viď Obr. 5), kde s postupom času narastá počet styčných bodov a priestorová sieť gélu hustne. To je sprevádzané vznikom napätia, ktoré spôsobí vytlačenie disperzného prostredia na povrch gélu. Tento dej je pozorovaný najčastejšie u mladých gélov, lebo tieto systémy nie sú v dynamickej rovnováhe. Proces starnutia je podporovaný buď zvyšovaním teploty alebo pridaním elektrolytu [11].



Obr. 5 *Synerézia alebo proces starnutia gélov* [10]

1.3.2 Difúzia v pórovitom médiu

Ak máme látku, ktorá difunduje v pórovitom systéme, kde jeho pevná fáza je nepriepustná a póry sú naplnené tekutým prostredím, difúzia prebieha iba v póroch a po kľukatej trajektórii. Z toho vyplýva, že celkovú dráhu, ktorú vykonajú molekuly v poréznom médiu je vyššia ako v homogénne priestupnom materiáli. Pretože je pevná fáza neprístupná difúzii, tak ďalej klesá celková plocha, cez ktorú difúzia prebieha. Tieto deje sú spojené v definícii nového *efektívneho difúzneho koeficientu* D_{eff}

$$D_{\text{eff}} = \Phi \frac{D}{\tau} \quad (20)$$

kde D je difúzny koeficient v homogénnom prostredí, Φ je voľný objem prostredia a τ určuje *krivol'akosť prostredia* (tzv. *tortuóziu*). Tá nám vyjadruje vplyv predĺženia dráhy molekuly, hodnota sa väčšinou pohybuje medzi 2 a 6, priemerne 3. To vysvetlíme tým, že látka difunduje v troch smeroch namiesto v jednom ako v homogénnom prostredí a preto musí prekonať približne trikrát dlhšiu dráhu.

Tento vzťah (20) je veľmi dôležitý najmä pri riešení difúzie v géle, pretože difúzny experiment môže poskytnúť cenné informácie o jeho štruktúre. Znalosť štruktúrnych charakteristík nám umožnila predpovedať rýchlosť difúzie v homogénnom prostredí [3].

V praxi sa rada autorov zaoberala difúziou a difúznymi koeficientami rozličných organických a anorganických iónov, ako funkciu iónovej sily μ . Zistili, že čiastkové koeficienty klesajú s rastúcou iónovou silou, ako predpokladala Boltzmann a Poisson – Boltzmann rovnica. Zmeny v géle sa stávajú kompletne viditeľnými pri $\mu = 10^{-2}$. Ako predpokladali v Smoluchowski – Poisson – Boltzmann teórii, difúzny koeficient rôznych kationov je redukovaný slabou iónovou silou [12].

Tiež difúziu v polymérnych roztokoch, géloch a pevných fázach poskytuje referencia [13]. Autori tu ponúkajú pár modelov popisujúcich transportné javy v jednotlivých fázach, ktoré sú založené na rôznych fyzikálnych konceptoch. Medzi ne patria napríklad barierové javy, voľný objem a hydrodynamické interakcie. Javy pritom vychádzajú z merania difúzie rozličnými inštrumentálnymi metódami (florescenčné metódy, gravimetria). Ich výsledkom bolo zaujímavé zrovnanie rôznych modelov a teóriu tu demonštrovali na príkladoch, ktorými ukázali aplikovateľnosť jednotlivých prístupov v rozličných systémoch.

Autori referencie [14] sa zaoberali difúziou med'natých iónov v alginátovom géle. Tento gél patrí do skupiny polysacharidových gélov, ktoré sa vyznačujú podobnou afinitou k iónom ťažkých kovov. K sledovaniu transportu využili NMR mikroskopiu. Na základe NMR mohli vedci určiť difúzne koeficienty medzi pre gély s rôznym obsahom pevného podielu a aktivačnú energiu.

1.4 Metóda konečných prvkov

1.4.1 História

V období rokov 1957 – 1970 bol na Kalifornskej Univerzite v Berkeley prevádzaný výskum metódy konečných prvkov (Finite Element Method - FEM). Pôvodný výskum bol priamym predĺžením klasických metód štruktúrnej analýzy, ktoré boli predtým obmedzené na jedno – dimenzionálne prvky. Väčšina z výskumu bola motivovaná tým, že je treba začať riešiť praktické problémy v kozmonautike, mechanike a strojárskom priemysle.

Počas tejto krátkej doby sa metóda konečných prvkov rozšírila aj na riešenie lineárnych a nelineárnych problémov spojených s tečením, pri prenose tepla, prúdení vody cez porézne média až na počítače. V posledných šiestich rokoch od tejto doby sa pole štruktúrnej analýzy a mechaniky kontinua zjednotili. Počítačové programy vytvorené v tomto období v Berkeley boli voľne distribuované po celom svete a pomohli riešiť celý rad problémov, ktoré dovtedy považovali za neriešiteľné. Najmä vďaka tomu sa toto odvetvie rýchlo prenieslo do inžinierskej praxe [15].

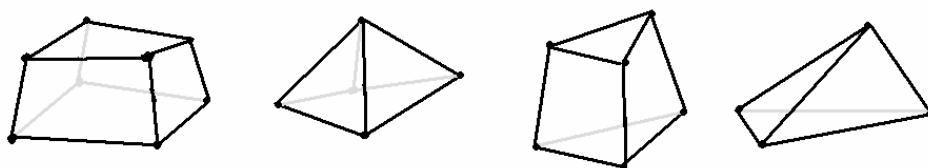
1.4.2 Úvod do metódy konečných prvkov

Metóda konečných prvkov (FEM) je numerická metóda pre analýzu štruktúr a telies. Najčastejšie je možné touto metódou riešiť problémy, ktoré nemožno riešiť klasickými metódami. Táto metóda pokrýva celý rad fyzikálnych aplikácií ako je napríklad statika, akustika, elektromagnetické pole, dynamika, teplo a prúdenie. Metóda konečných prvkov rieši tieto problémy sústavou lineárnych rovníc, ktoré je možné efektívne riešiť pomocou výpočtovej techniky [16].

Základným princípom metódy konečných prvkov je diskretizácia (rozdelenie) telesa na malé časti (prvky), ktoré sú matematicky ľahko popísané. Tieto majú definovaný tvar – napríklad štvorsten (Obr. 6). Zaťaženie týchto prvkov vedie v konečnom dôsledku k riešeniu rady rovníc a metóda konečných prvkov je jednou z najvýznamnejších numerických metód založených práve na riešení sústavy rovníc, popisujúcich model súčastí, jeho vlastnosti a jeho zaťaženie.

Pri hľadaní výsledku v tvare spojitých funkcií metódami matematickej analýzy, využitím integrálneho a diferenciálneho počtu, tak vtedy hovoríme o *analytickom* riešení. Riešenie *numerické* je také, ktoré prevádza problém hľadaných spojitých funkcií na problém hľadania konečného počtu neznámych parametrov, pomocou ktorých, sa hľadané funkcie približne aproximujú. Tento prechod je označovaný ako *diskretizácia* spojitého problému. Diskrétny problém je potom riešený algebraickými prostriedkami v konečnom kroku na počítači. V dôsledku vysokej závislosti na počítačoch sa numerické metódy začali búrlivo rozvíjať koncom 50. rokov 20. storočia. S rozvojom počítačov už dnes a najmä v budúcnosti jednoznačne preváži pri riešení praktických úloh numerické metódy.

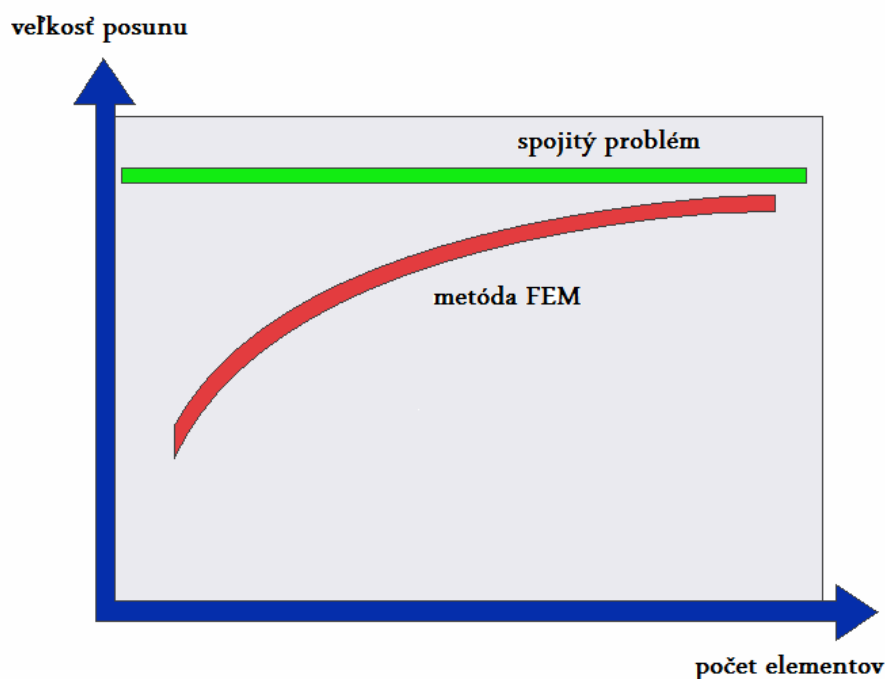
Ako už bolo spomenuté, názov metódy pochádza z anglickej verzie *The Finite Element Method* (FEM) a zdôrazňuje skutočnosť, že základným stavebným kameňom metódy je prvok konečných rozmerov.



Obr. 6 FEM- konečné prvky (elementy)

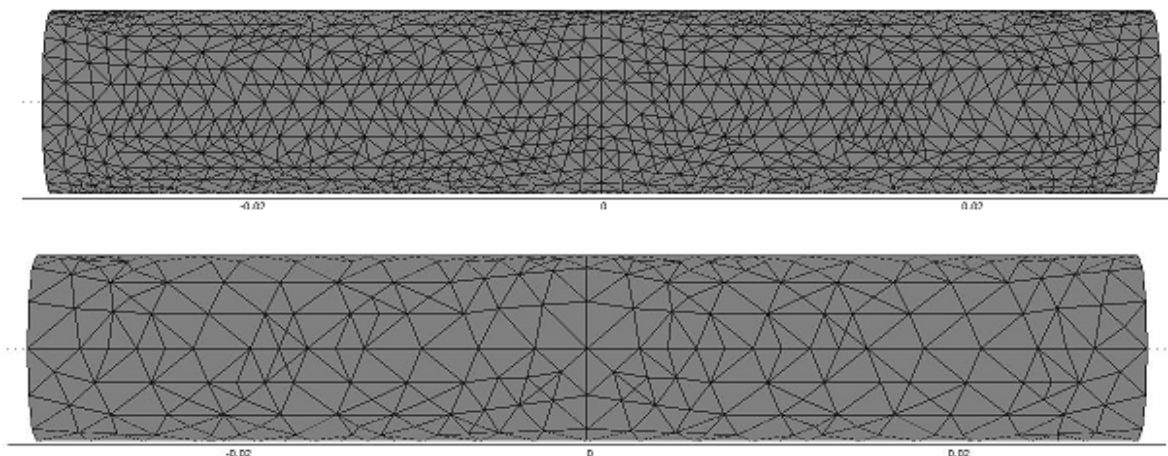
U všetkých numerických metódach, ako aj pri FEM je základnou požiadavkou *konvergenca* – pri zhusťovaní siete konečných prvkov sa numerické riešenie musí blížiť k riešeniu odpovedajúcemu spojitému problému. Aby nám daná požiadavka platila, musí každý typ prvku spĺňať určité kritéria (viď Obr. 7) [17].

1. na hranici medzi prvkami i vnútri prvku musia posuvy spĺňať minimálne požiadavky spojitosti
2. pri posuve prvku ako tuhého celku musí zostať napätie i pretvorenie nulové
3. prvok musí byť schopný presne popísať stav konštantného pretvorenia



Obr. 7 Konvergenca

Z toho nám vyplýva, že zvyšovaním počtu prvkov zvyšujeme poddajnosť výpočtového modelu. Pre dosiahnutie vypovedajúcej schopnosti výpočtu vo FEM, je možné navrhnuť sieť elementov a neuspokojiť sa hneď s prvým dosiahnutým výsledkom. Dnes je možné po analýze chyby výsledkov sieť upraviť a výpočet opakovať. Chybu výpočtu je možné znížiť najmä zvyšovaním počtu prvkov – elementov (viď Obr. 8).



Obr. 8 Mesh – zvyšovanie počtu prvkov

Jeden z najznámejších a najpoužívanějších programov založených na matematickom modelovaní pomocou FEM je program COMSOL Multiphysics.

1.4.3 COMSOL Multiphysics

Tento program je založený na báze FEM a rieši, modeluje najzložitejšie fyzikálne a inžinierske situácie. Program vytvorili študenti na Kráľovskom technologickom inštitúte (KTH) v Štokholme vo Švédku. V súčasnosti na zdokonaľovaní pracuje firma, ktorá má pobočky po celej Európe a svete (Dánsko, Fínsko, Francúzsko, Holandsko, Nemecko, UK a USA) a zamestnáva viac ako 160 ľudí.

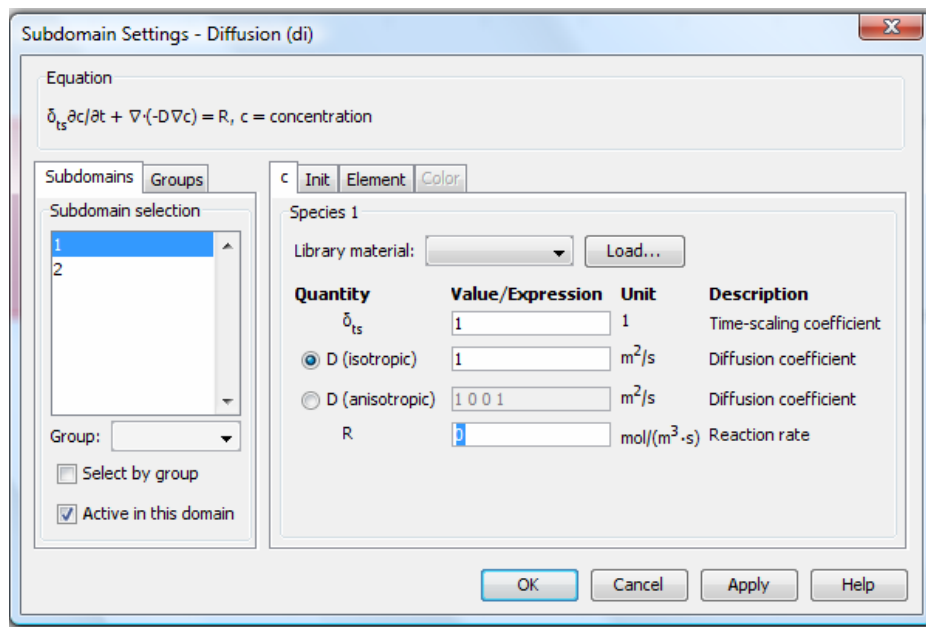
Program je vytvorený na báze MATLABU a SIMULINKU, ale pre užívateľa zostrojený pre najjednoduchšie a najrýchlejšie modelovanie. Už základný COMSOL Multiphysics obsahuje mnoho preddefinovaných simulácií. Užívateľ si vyberie, čo chce simulovať a jednoducho nadefínuje geometriu, mriežkovanie, veličiny a program presne vyrieši zadaný problém. Veľká výhoda je, že program hravo a rýchlo rieši aj tie najzložitejšie modelácie. Program obsahuje okrem základného programu aj rozširujúce moduly, ako napríklad: AC/DC Modul, ktorý simuluje elektrické súčiastky a zariadenia, ktoré sú závislé na elektrostatičke; Akustický Modul obsahuje aplikácie na modelovanie akustických dejov v pevných látkach a v stacionárnych tekutinách; Chemicko - inžiniersky modul analyzuje rôzne hmotnostné a energetické bilancie, taktiež obsahuje množstvo modelov pre oblasť dopravy, vrátane iónovej dopravy až po difúziu; Modul prenosu tepla sa skladá z aplikácií pre analýzu prenosu tepla, kondukciu [18].

Na riešenie difúzie COMSOL Multiphysics používa Fickov zákon popisujúci difúzny tok pomocou vektoru. Základná rovnica (21) na riešenie má tvar.

$$\delta_{ts} \frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) = R_i \quad (21)$$

V rovnici nám c_i vyjadrovalo koncentráciu častíc i (mol.m^{-3}). Difúzny koeficient je D_i , ktorý sme zadávali v ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). R_i je reakčná rýchlosť ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$). δ_{ts} je time – scaling

koeficient, ktorý umožňuje zmenu systému jednotiek (napr. zo sekúnd na hodiny, dni apod.). Vo väčšine príkladov, kedy sa pracuje so sekundami ako časovými jednotkami sa parameter zanecháva hodnote 1. V rovnici prvý výraz na ľavej strane nám odpovedá akumulácii druhov i v systéme, druhý termín nám popisuje difúzny transport a interakciu medzi druhmi (viď Obr. 9) [19].



Obr. 9 Subdomain settings – okno na zadávanie hodnôt v COMSOL Multiphysics

Program má široké využitie v chémii, kde sa napr. autori referencie [20] zaoberali interakciami medzi filamentami cytoskeletu (aktín) a mononukleárnymi motormi (myozín), čo je základ pre mnohé aspekty bunkovej orientácie. In vitro študovali a rozprašovali filamenty cytoskeletu na umelé povrchy. Na riešenie problému využili program COMSOL Multiphysics.

Program využili aj autori [21] pri štúdiu difúznej dopravy proteínov cez hranice fluidnej fázy pre dvojfázové systémy. Cieľom ich práce bolo preskúmať, či miestne účinky na zavedené hranice spôsobujú spomalenie difúznej dopravy medzi jednotlivými fázami. Experimenty v mikro - fluidnom systéme boli prevedené, v ktorom proteín difúzie (albumín a ovalbumín) v konfigurácii dvoch fází obsahuje polyetylén glykol a dextrans. Zrovnanie experimentálnych a simulačných dát ukazuje dobré celkové výsledky a pojednáva, že potenciál miestneho vplyvu hraničnej fázy na bielkoviny je zanedbateľný pre dopravné systémy.

2 CIEĽ PRÁCE

Táto práca vychádza z predchádzajúcich experimentov zameraných na štúdium difúzných procesov v huminovom géli. Naším cieľom bola simulácia týchto experimentov pomocou programu COMSOL Multiphysics a oboznámenie sa s kinetikou difúzie kovových iónov v huminovom géli. Hlavným cieľom bolo oboznámenie sa práce v programe a zistenie vplyvu rýchlostnej konštanty na difúziu, ktorá prebieha podľa prvého, druhého poriadku a spätnej reakcie. Pomocou programu COMSOL Multiphysics bola simulovaná difúzia v obdĺžnikovom útvare rozmerov 6 x 1 cm rozdeleného na polovicu. Prvou našou úlohou bolo zistiť vplyv dimenzionality prostredia na výsledky simulácie. V druhom prípade bolo naším cieľom lepšie preštudovať vplyv voľného objemu na výslednú tortuóziu v pórovitom médiu a ďalej sme sa venovali reakciám prvého a druhého poriadku, kde bola modelovaná difúzia pre rozdielne hodnoty rýchlostnej konštanty. Následne sme zisťovali vplyv zmeny konštanty na priebeh difúzie. Našou poslednou úlohou bolo oboznámenie sa so spätnou reakciou a vplyvom rovnovážnej konštanty K . Pri vyhodnocovaní boli zostrojované grafy závislosti tokov na odmocnине z času a podľa kriviek sme určovali, či prebieha Fickova difúzia alebo nie. Z koncentračných profilov sme videli, ako sa nám mení koncentrácia v celom priebehu reakcie.

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pre vlastné modelovanie boli používané hodnoty parametrov, vyplývajúce z predchádzajúcich experimentálnych výskumov difúzie kovových iónov v huminových géloch [22]. Tieto data boli ďalej spracovávané a riešené pomocou programu COMSOL Multiphysics, čím sme dospeli k záverom, ktoré nebolo možné experimentálne stanoviť. Pri vyhodnocovaní bola vždy používaná hodnota koncentrácie $c_{0A} = 822,755 \text{ mol.m}^{-3}$ (konštantná počiatková koncentrácia v zistená v laboratórnych experimentoch) a tabuľková hodnota difúzneho koeficientu mednatých iónov vo vode $D = 1,43 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. [23] Taktiež geometria modelu odpovedá použitému experimentálnemu systému – tzv. difúznemu páru. Difúzia prebiehala v obdĺžniku o rozmeroch $6 \times 1 \text{ cm}$, ktorý bol rozdelený na dve prostredia A a B o rovnakých rozmeroch. Každé prostredie teda malo rozmery 3 cm na šírku a 1 cm na výšku. Na začiatku simulácie bola koncentrácia v jednej (zdrojová) obdĺžnikovej časti nastavená na hodnotu c_0 , v druhej (prijímacej) časti bola táto koncentrácia nulová. Difúziu sme nechali prebiehať 24 hodín a dáta sme zaznamenávali po hodinových krokoch.

3.1 Zadania príkladov riešenia difúzií

V prvom prípade bola simulácia riešená pre 1 D, 2 D a 3 D prostredie, kde difúzia bola modelovaná pre rôzne rýchlostné konštanty reakcie prvého poriadku (popísané rovnicou $r = k \cdot c$). Hodnoty k boli zadane -10^{-7} , -10^{-6} , -10^{-5} , -10^{-4} , -10^{-3} , -10^{-2} , -10^{-1} , 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} s^{-1} . Hodnota koncentrácie pre prostredie A bola $c_{0A} = 822,755 \text{ mol.m}^{-3}$ a v prostredí B bola koncentrácia $c_{0B} = 0 \text{ mol.m}^{-3}$. Pri spracovaní výsledkov boli zostrojené grafy závislosti toku na odmocnине z času pre rôzne hodnoty reakčného rozsahu a koncentračné profily pre rôzne časy priebehu difúzie. Pre lepšiu prehľadnosť boli zostrojené grafy pre časy (3600, 21600, 43200, 64800 a 86400 s). Cieľom tohto experimentu bolo overenie presnosti riešenia pre rozdielne dimenzionality modelového prostredia. Ďalej boli všetky experimenty výhradne riešené v prostredí 2 D.

V druhom našom experimente bola modelovaná difúzia v pórovitom médiu. Difúzia bola riešená pre rôzne hodnoty Φ (voľný povrch v 2D, resp. objem v 3D). Pri modeli sme zadávali malé rovnako veľké štvorčeky, ktoré boli odrátané od nášho obdĺžnikového útvaru a difúzia, ktorá prebiehala iba v zostávajúcom obsahu bola riešená pre počet štvorčekov 0, 30, 45, 75, 160, 250, 300 pri 2 D a 375 štvorčekov v 3 D prostredí. V experimente boli zostrojené grafy závislosti toku na odmocnине z času a závislosť voľného povrchu Φ na tortuóznosti τ . Difúzia prebiehala 24 hodín.

Ako tretia bola modelovaná reakcia druhého poriadku, ktorá funguje podľa rovnice $R = k \cdot c^2$. Rozmery prostredia a hodnoty koncentrácií prostredia boli používané rovnaké ako v prvom prípade. V experimente boli zadávané rôzne hodnoty pre rýchlostnú konštantu k a to -10^{-8} , -10^{-9} , -10^{-10} , -10^{-11} , 10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-10} , $10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. V tejto časti bolo cieľom poukázať na vplyv zmeny rýchlostnej konštanty k na priebeh difúzie. Boli zostrojené grafy závislosti toku na odmocnине z času a taktiež koncentračné profily pre rôzne časy (3600, 21600, 43200, 64800 a 86400 s) difúzie.

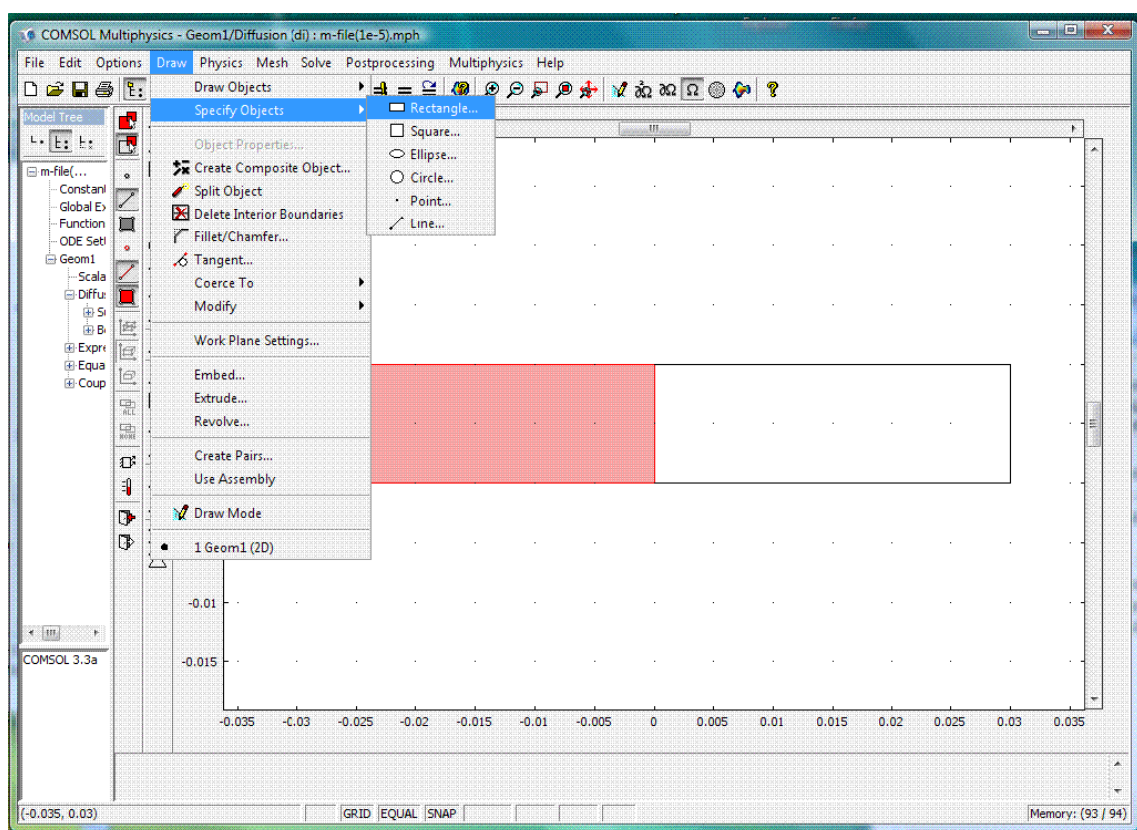
Pri štvrtom našom experimente bola riešená taktiež reakcia druhého poriadku, ktorá prebieha podľa rovnice $R = k \cdot c_1 \cdot c_2$. Taktiež rozmery prostredia a hodnoty koncentrácií boli použité rovnaké hodnoty ako v predchádzajúcich príkladoch. V tomto prípade boli zadávané hodnoty rýchlostnej konštanty k , len v záporných hodnotách, pretože pre kladné hodnoty nebola závislosť dostatočne viditeľná a to -10^{-7} , -10^{-8} , -10^{-9} , -10^{-10} $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Daný problém bol riešený pre dve možnosti a to najprv bol uvažovaný stav, kde $D_2 = 0 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (odpovedá modelu imobilizovaného väzbového miesta v géle) a v druhom prípade bol riešený pre $D_2 = D_1$ (väzbové miesto mobilné s rovnakým difúznym koeficientom ako difúzujúca zložka). Na začiatku koncentrácia látky 2 bola volená rovnaká ako u látky 1.

V poslednom prípade sme sa zaoberali spätnými reakciami. Tieto reakcie prebiehajú podľa rovnice $R = -\vec{k} \cdot c_1 + \overleftarrow{k} \cdot c_2$, kde c_2 odpovedá koncentrácii produktu. Rozmery prostredia a hodnoty koncentrácií boli používané ako v ostatných predchádzajúcich experimentoch. V tomto prípade bol pri zadaní difúzneho koeficientu (viď. rovnica 18) do úvahy braný aj voľný objem (odpovedajúci simulovanému systému huminového gélu) a použitá bola experimentálne stanovená hodnota 0,86. Príklad bol riešený pre rôzne hodnoty k a to 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 10 , 10^1 , 10^2 , 10^3 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

3.2 Riešenie pomocou COMSOL Multiphysics

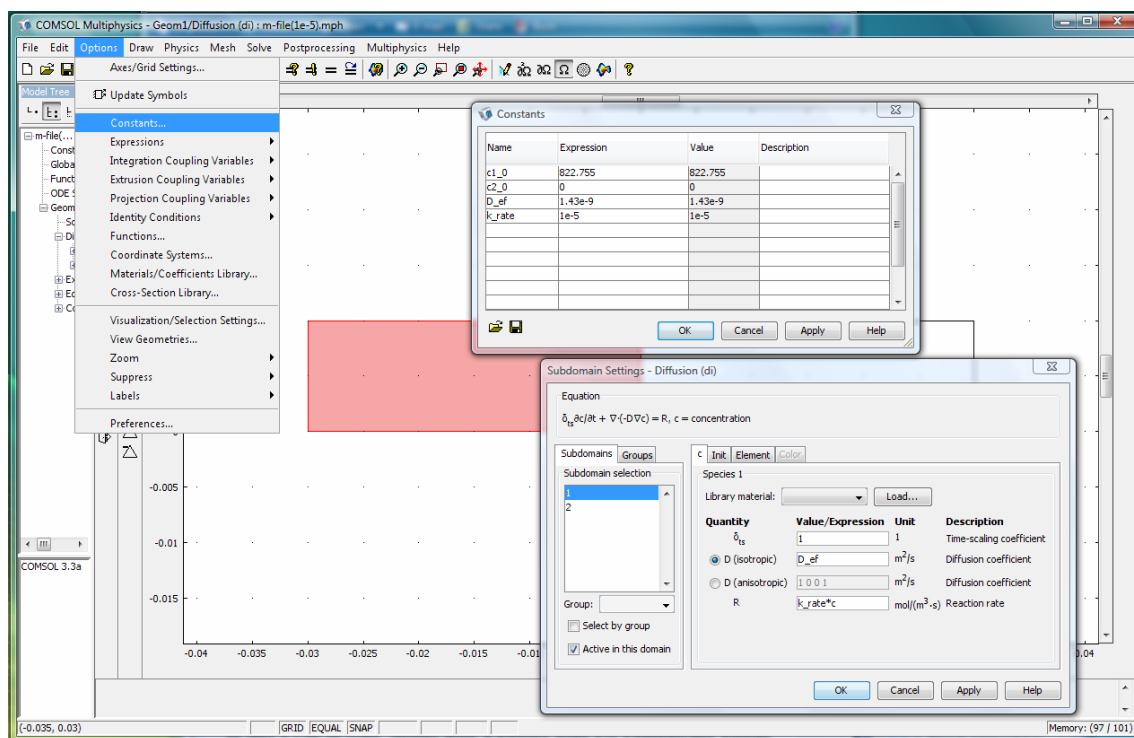
V tejto kapitole budeme demonštratívne zobrazovať krok po kroku modelovanie v COMSOL Multiphysics. Napríklad zobrazenia modelovania bola zvolená jednoduchá reakcia prvého poriadku v 2 D prostredí. V prvom kroku vám bude predvedená pracovná plocha v programe COMSOL Multiphysics a jednoduché zoznámenie sa s ňou. Cieľom tejto kapitoly je rýchle zoznámenie sa s prácou v COMSOL Multiphysics a v žiadnom prípade ju nemožno považovať za pracovný manuál.

Pracovná plocha COMSOL Multiphysics je veľmi prehľadná a jednoduchá. Obsahuje záložky a veľké okno, kde vidíme objekt, v ktorom daný dej prebieha. Ako prvé pri modelovaní si musíme nadefinovať presné rozmery a hranice predmetu. Na hornej lište pod záložkou *Draw*, si vyberieme matematický útvar, zadáme rozmery a objekt máme nadefinovaný (viď Obr. 10).



Obr. 10 Pracovná plocha COMSOL Multiphysics

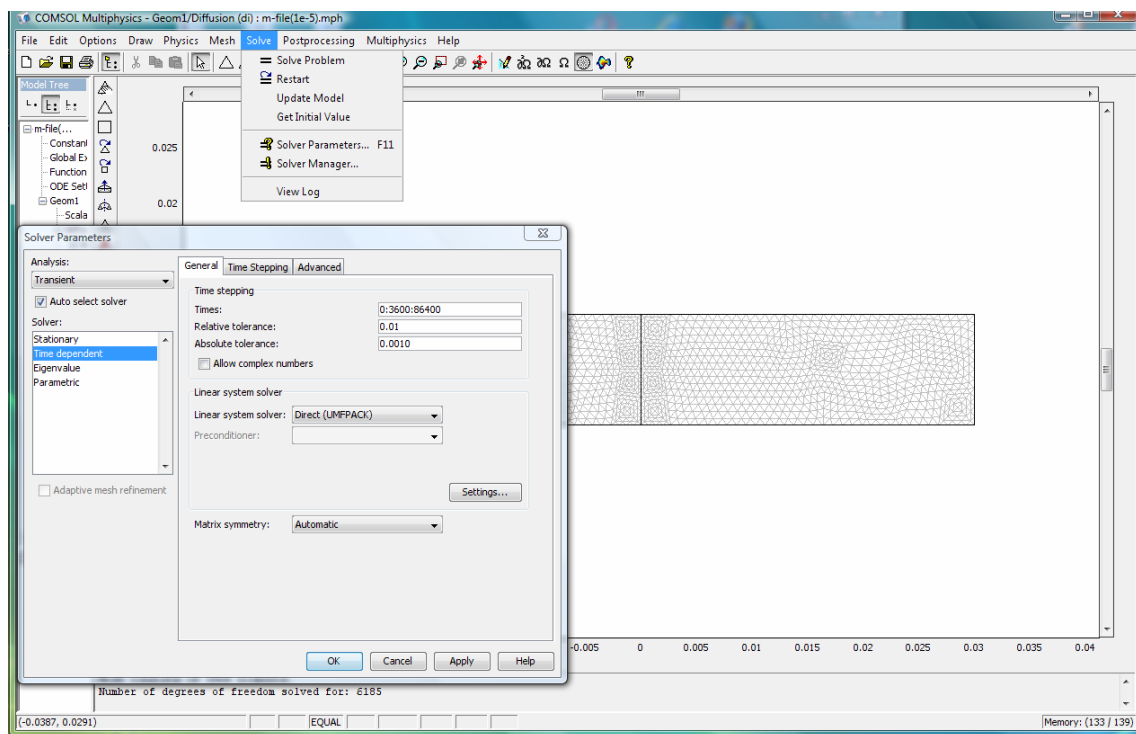
Po nadefinovaní objektu, ktorý v našom prípade predstavuje dva obdĺžniky o rozmeroch 3 cm na šírku a 1 cm na výšku, môžeme prejsť k ďalšiemu kroku a to zadaniu konštánt a hodnôt, pre ktorú chceme difúziu riešiť. Tento krok zadávame pod záložkou *Options*, kde vyberieme možnosť *Constants*. Po zadaní konštánt prejdeme k ďalšiemu kroku a to je definovanie subdomain. V záložke *Physics* a v *Subdomain Settings* sme nadefinovali hodnoty difúzneho koeficientu, reakčného rozsahu a to vždy pre danú časť objektu. V našom prípade máme jednoduchý obdĺžnik A a B. Po zadaní hodnôt program jednoducho rieši zadaný problém (viď Obr. 11).



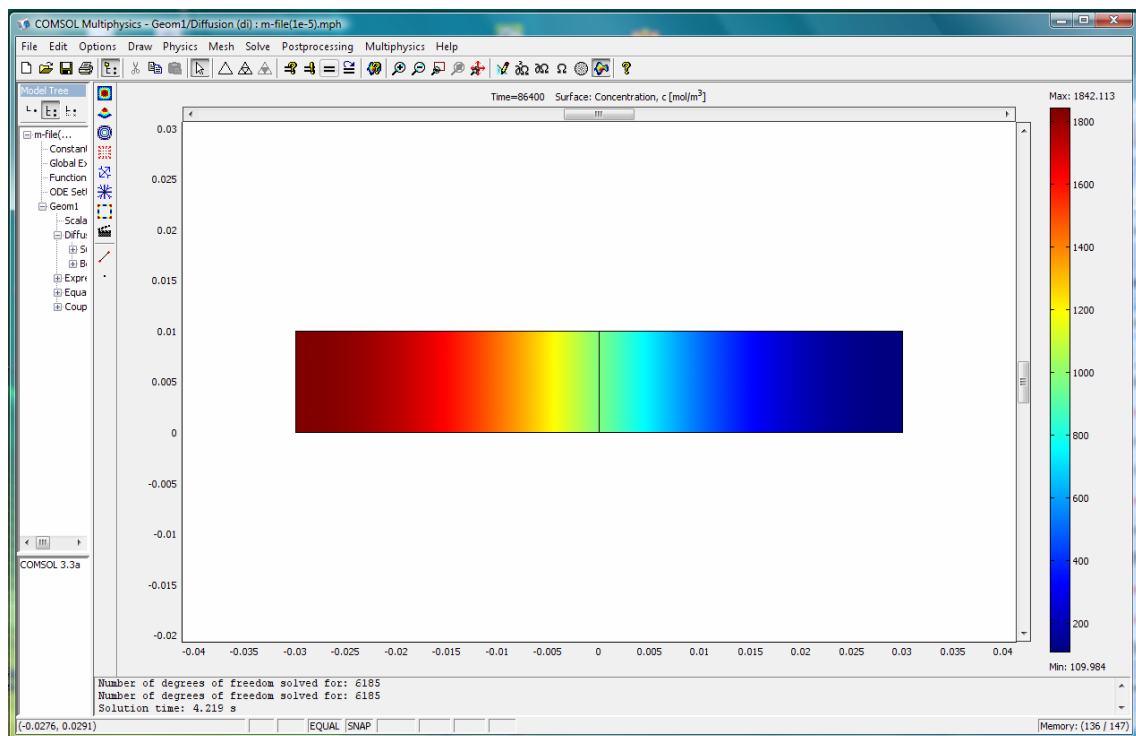
Obr. 11 COMSOL Multiphysics – zadávanie a definovanie konštánt a zadanie Subdomain settings

V poslednom kroku nášho rýchleho prehľadu práce v COMSOL Multiphysics ukážeme aj aplikáciu metódy konečných prvkov. Tak ako sme už spomínali, metóda je založená na diskretizácii objektu na menšie presne definované objekty. V záložke *Mesh* sme zvýšili počet objektov a v poslednom kroku v záložke *Solve* sme zadali časy, v akých krokoch a pre akú dobu nám program riešil zadanú difúziu (viď Obr. 12).

Po nadefinovaní všetkých konštánt nám program namodeluje danú difúziu (viď Obr. 13). Na danom obrázku je vidieť prechod oboch látok medzi dvoma prostrediami. Prechod látky je definovaný farebnou škálou, ktorú popisuje na kraji farebná lišta.



Obr. 12 Zobrazenie diskretizácie a zadania časov pre difúziu

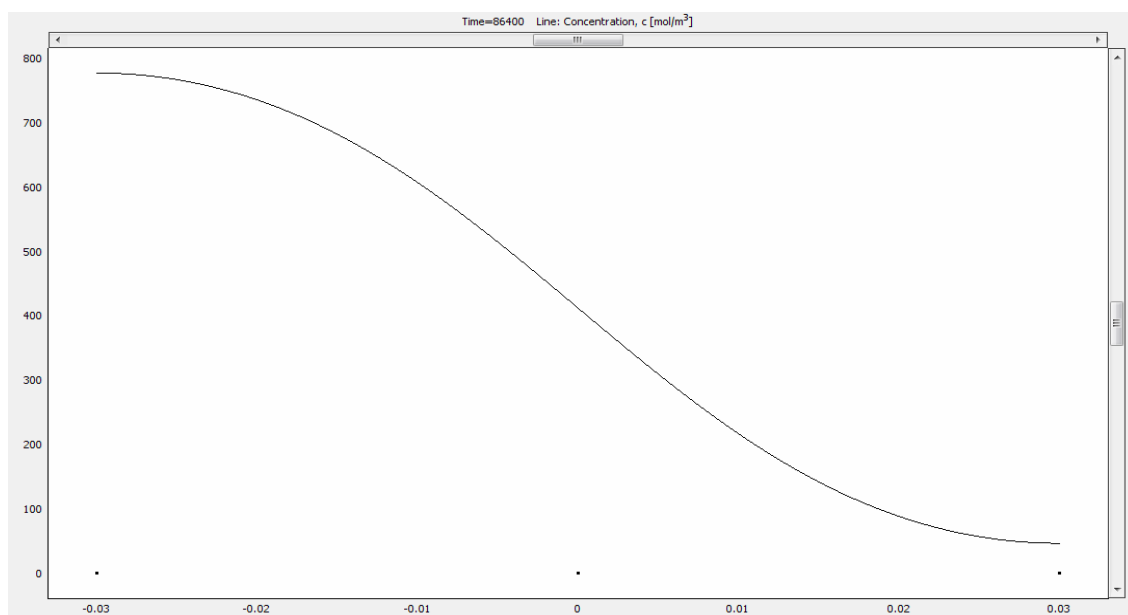


Obr. 13 Výsledok vyriešená difúzia

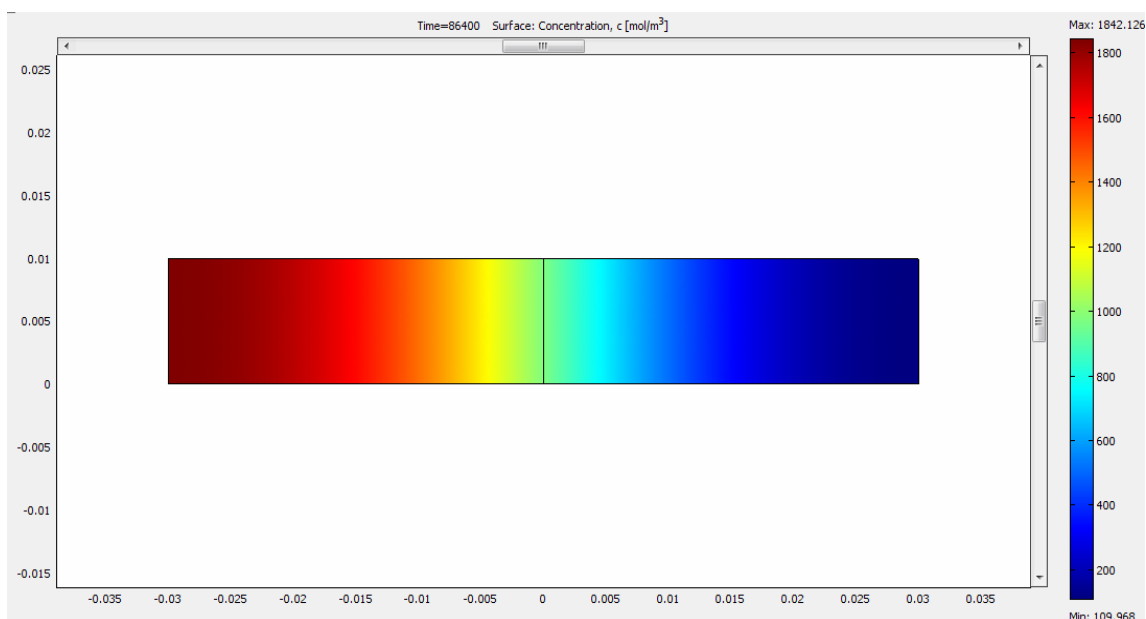
4 VÝSLEDKY

4.1 Vplyv dimenzionality prostredia

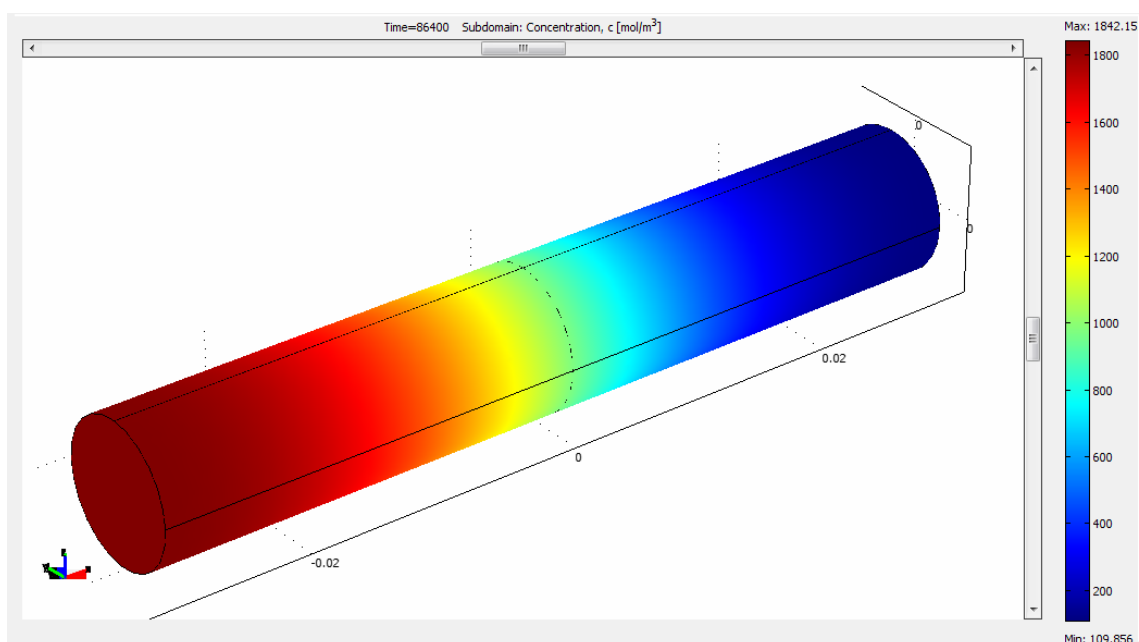
Na nasledujúcich obrázkoch vidieť ako program COMSOL Multiphysics namodeloval priebeh difúzie pre rôzne prostredia. V 1 D prostredí je difúzia charakterizovaná jednoduchou závislosťou koncentrácie difundujúcej látky na vzdialenosti (viď Obr. 14). Pri riešení v 2 D nám difúzia prebiehala v obdĺžniku, kde farebné prevedenie popisuje zmenu koncentrácie za čas (viď Obr. 15). Pre 3 D modelovanie difúzia prebieha vo valci, kde je vidieť farebným prechodom zmenu koncentrácie. Všetky uvedené príklady odpovedajú dobe difúzie 24 hodín (viď Obr. 16).



Obr. 14 Model difúzie v 1 D



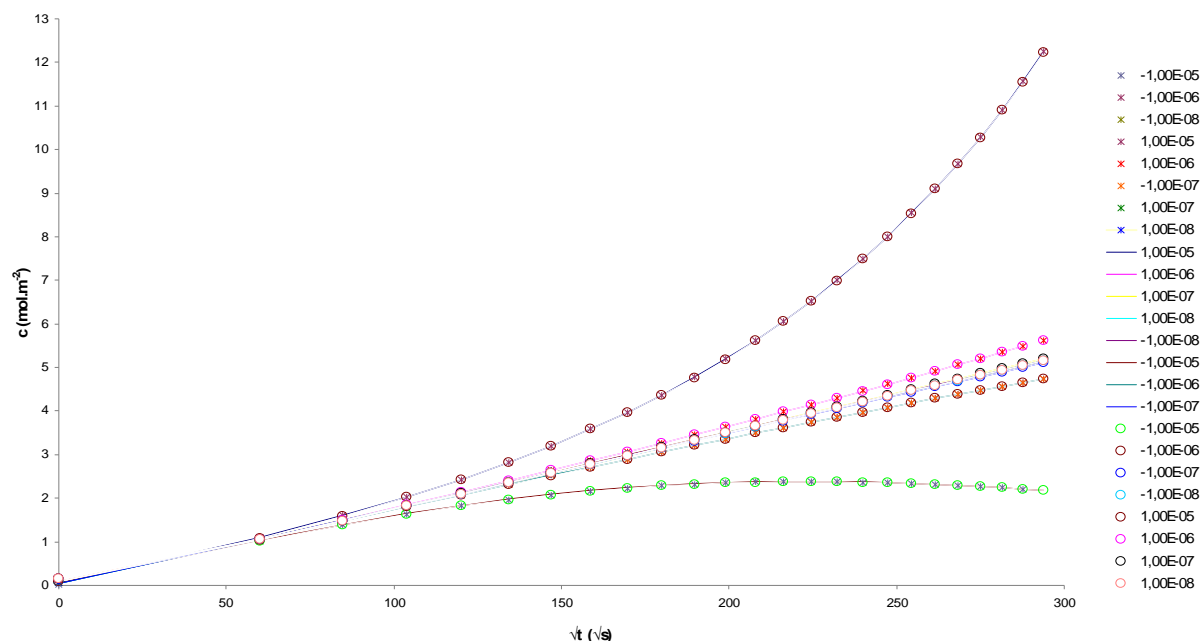
Obr. 15 Model difúzie v 2 D



Obr. 16 Model difúzie v 3 D

Z importovaných dát sme zostrojili grafy závislosti toku na odmocnине z času pre 1 D, 2 D, 3 D a grafy sme vložili do jedného (vid' Obr. 17). Závislosť toku na odmocnине z času bola riešená pomocou funkcie *Integration Coupling Variables*. Na grafe osa x nám zobrazuje odmocninu z času (\sqrt{t} [s]) a osa y nám zobrazuje tok látky (mol.m⁻²). Legenda na grafe poukazuje na rýchlostné konštanty reakcie prvého poriadku, ale to bude bližšie vysvetlené v kapitole 4.3. V grafe krížikmi sú vyhodnotené dáta z modelu v 1 D, plnou čiarou dáta z 2 D a krúžky nám predstavujú 3 D. Z obrázku je čitateľné, že všetky krivky sa zhodujú v celom priebehu. Na základe tohto zistenia, sa sme usúdili, že výber prostredia nemá vplyv na

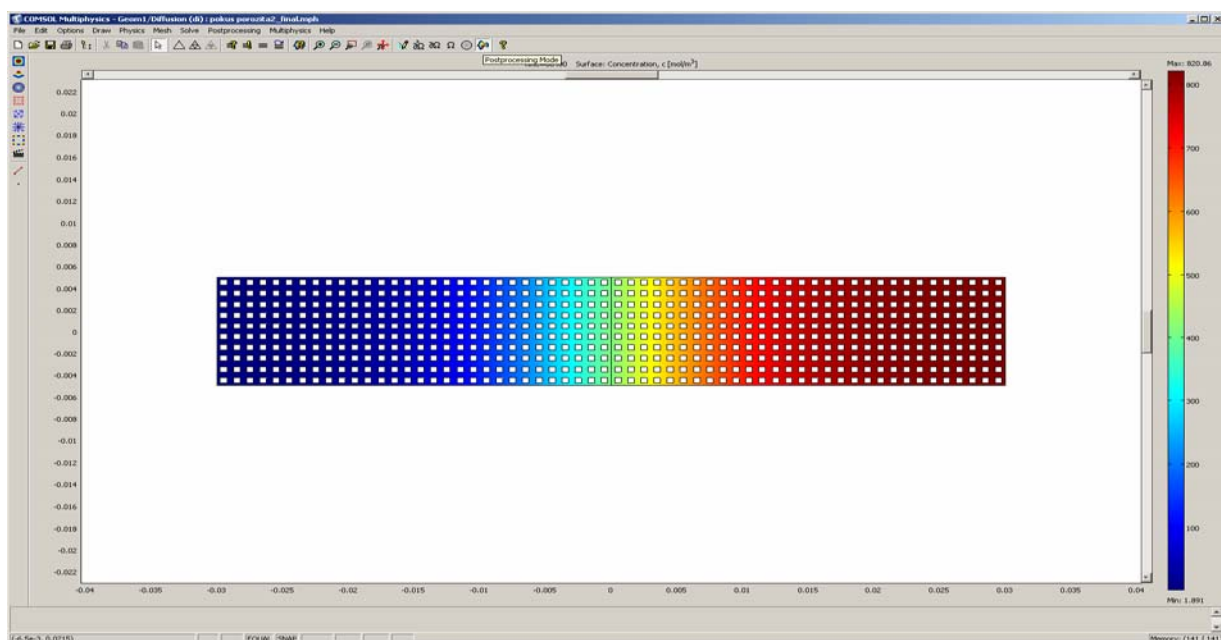
výsledky pri modelovaní difúzie. A pre ďalšie naše pokusy sme výhradne pracovali len v prostredí 2 D.



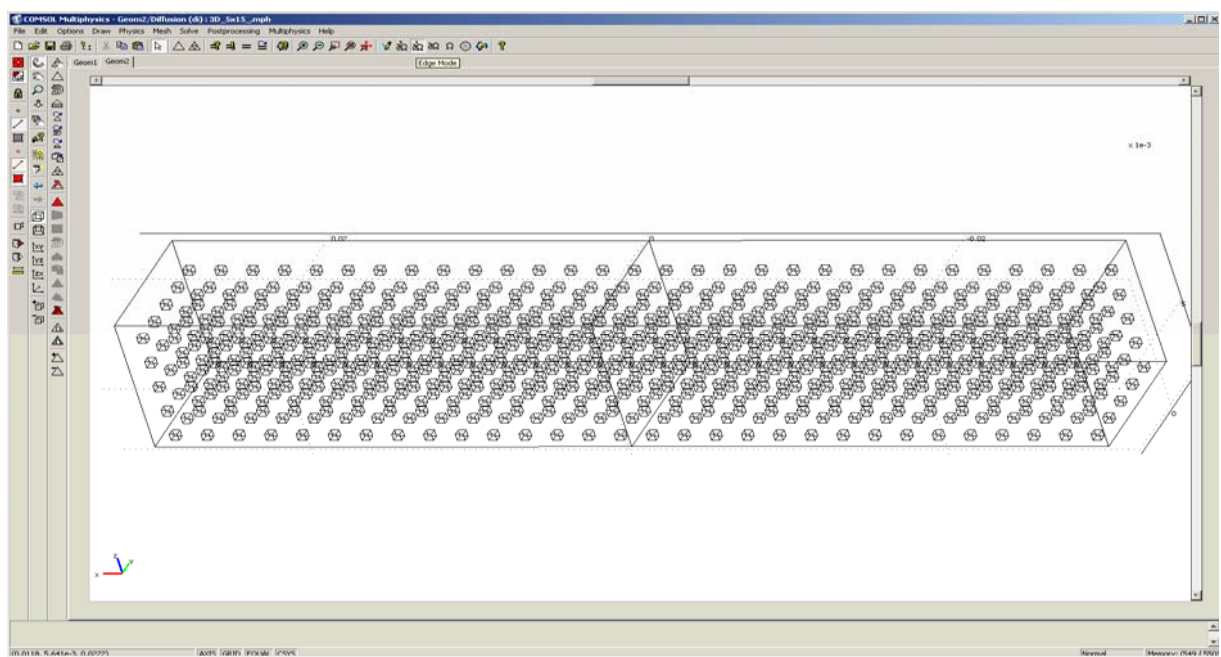
Obr. 17 Zrovnanie závislosti toku za odmocninu času pre 1 D, 2 D a 3 D

4.2 Vplyv pórovitosti

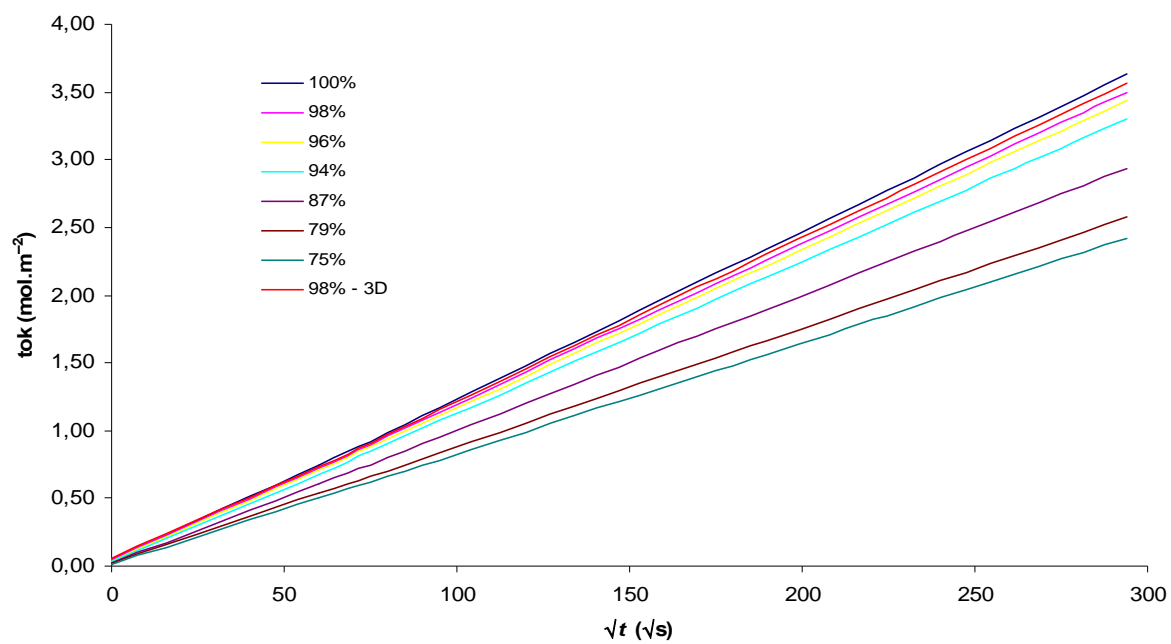
Na obrázkoch (viď Obr. 18 a Obr. 19) vidíme, ako nám vyzerala daná modelácia v prostredí 2 D a v 3 D, kde sa nachádzalo 375 štvorcov. Ďalej bol zostrojený graf závislosti toku na odmocnine z času, kde legenda zobrazuje voľný objem v %. Keď v celom objeme nebol žiadny štvorček, voľný objem bol 100%. Z grafu je aj viditeľné, že voľný objem nemal vplyv na tok, kde vždy predstavoval Fickovu difúziu (lineárna priamka) (viď Obr. 20). Z grafu závislosti tortuózy na voľnom objeme vidieť, ako sa tortuóza menila so zmenou voľného objemu (počtom štvorcov). Je viditeľné, že tortuóza sa so zmenou voľného objemu výrazne nemenila. Pri počte štvorcov 300 (75%) dosahovala najnižších hodnôt 0,95, pri ostatných riešeníach dosahovala hodnoty veľmi blízke 1 a to od 0,985 až do 1,002 (viď Obr. 21). Na základe tohto zistenia, sme rozhodli, že vplyv voľného objemu budeme zanedbať pre aj pre 2 D a aj 3 D prostredie a ďalej sme všetko riešili pre voľný objem 100% (0 štvorcov).



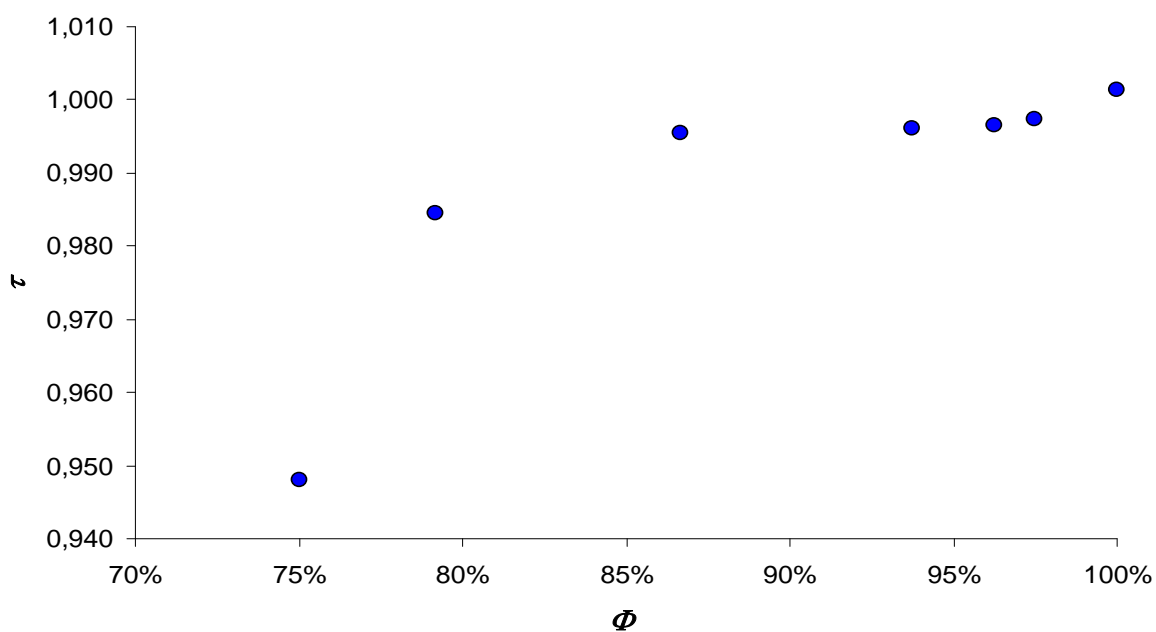
Obr. 18 Difúzia v pórovitom médiu 2 D – pre 300 štvorčekov



Obr. 19 Difúzia v pórovitom médiu 3 D – pre 375 štvorčekov



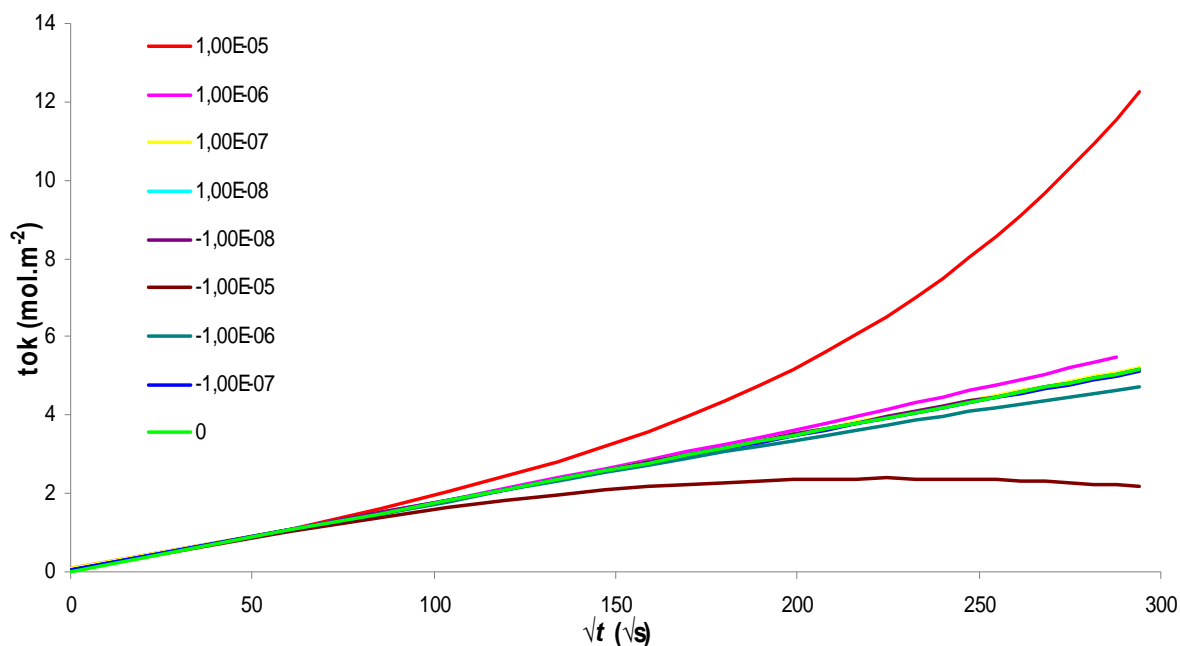
Obr. 20 Závislosť toku na odmocnине z času v pórovitom médiu



Obr. 21 Závislosť tortuózy na voľnom povrchu

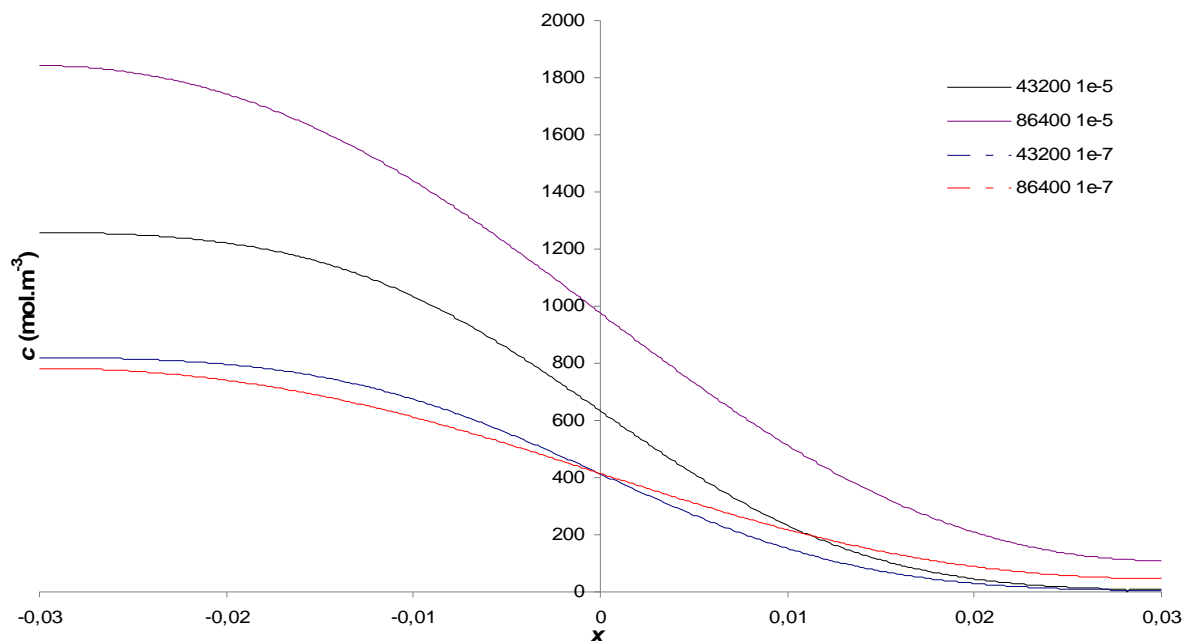
4.3 Reakcia prvého poriadku

Na grafe závislosti toku na odmocnине z času je vidieť zmenu toku pri rozdielnej hodnote rýchlostnej konštanty k . Na obrázku vidíme, ako sa menil tok počas času. Najvyššia závislosť bola u hodnoty rýchlostnej konštanty $k = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a u $k = -10^{-5} \text{ s}^{-1}$, kde už bolo viditeľné, že reakcia neprebiehala podľa Fickovej difúzie, ktorú charakterizuje rovnica (19). Pri hodnotách rýchlostnej konštanty 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} , -10^{-8} , -10^{-7} a -10^{-6} s^{-1} bola závislosť toku nie rádoovo rozdielna a krivka bola lineárna. Krivka charakterizujúca tok pri hodnote $k = 0 \text{ s}^{-1}$, čo znamená, že reakcia neprebiehala, nie je v grafe uvedená, no prakticky odpovedá krivkám $k = \pm 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. Pri riešení nám kladná rýchlostná konštanta charakterizovala vznik a pri záporných hodnotách nám spotrebu difundujúcej látky.

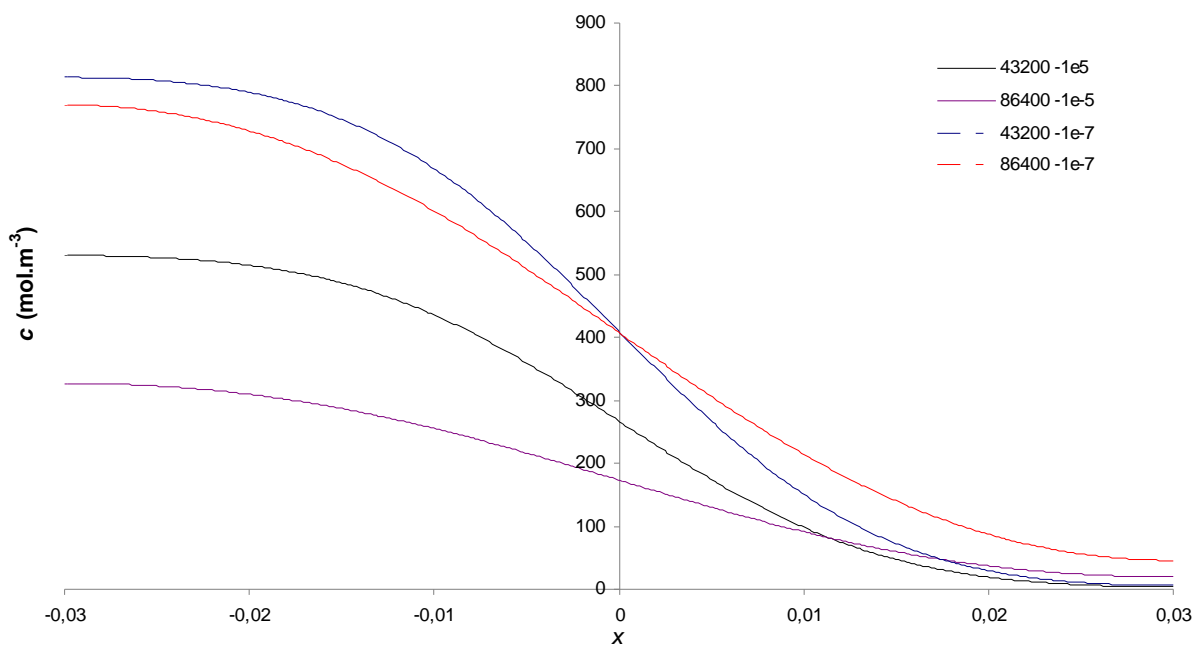


Obr. 22 Reakcia prvého poriadku – závislosť toku na odmocnине času

Pri ďalšom porovnávaní boli zostrojené grafy koncentračných profilov, kde je vidieť zmenu koncentrácie c (mol.m^{-3}) na osi x , tá je rozdelená v strede na polovicu a každá polovica predstavuje prostredie pre difúziu A a B. Vplyv reakcie je najlepšie viditeľný pri hodnotách rýchlostnej konštanty $k = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a $k = -10^{-5} \text{ s}^{-1}$, kde je vidieť, ako koncentrácia v jednom prípade klesá s postupom času a v druhom prípade, keď je hodnota $k = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ s postupom času narastá (viď Obr. 23 a Obr. 24). Tento nárast bol dosiahnutý kladným rozmerom rýchlostnej konštanty, kde dochádza ku vzniku difundujúcej zložky reakciou. Z obrázkov je jasne viditeľné, kde pri hodnotách $k = 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ a $k = -10^{-7} \text{ s}^{-1}$ už reakcia takmer neprebíha a pri hodnotách $k = 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ a $k = -10^{-8} \text{ s}^{-1}$ reakciu môžeme zanedbávať.



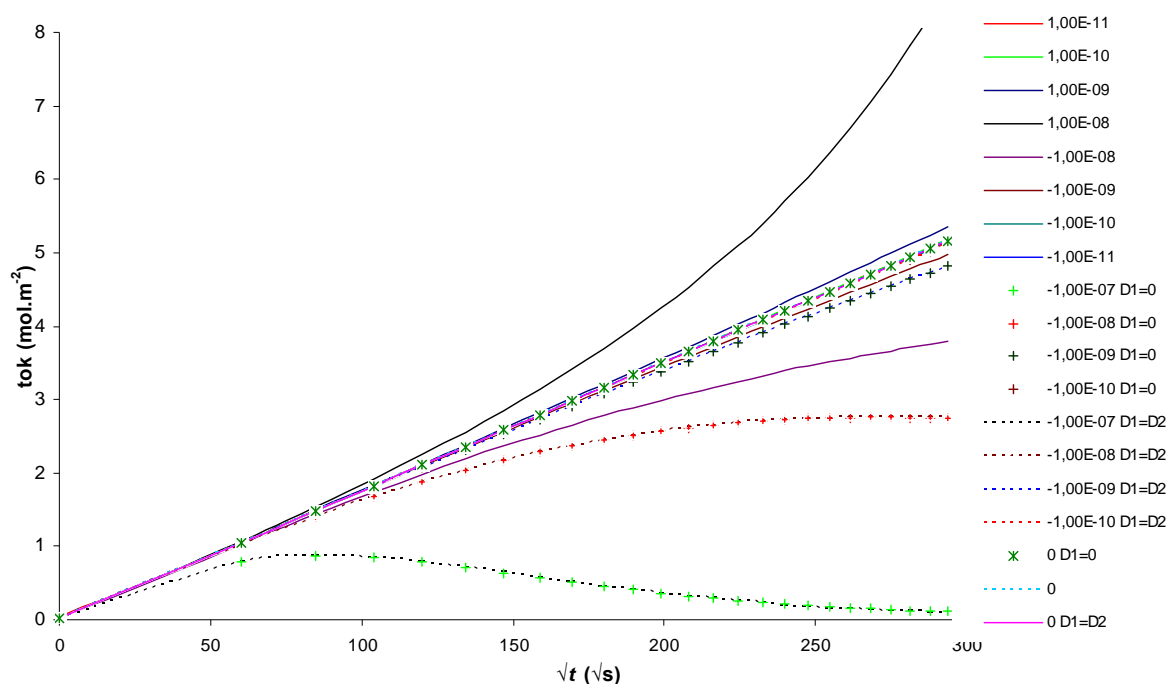
Obr. 23 Koncentračný profil, $k = 10^{-5}$ a 10^{-7} s^{-1} pre časy 43200 s (12 hod.) a 86400 s (24 hod.)



Obr. 24 Koncentračný profil, $k = -10^{-5}$ a -10^{-7} s^{-1} pre časy 43200 s (12 hod.) a 86400 s (24 hod.)

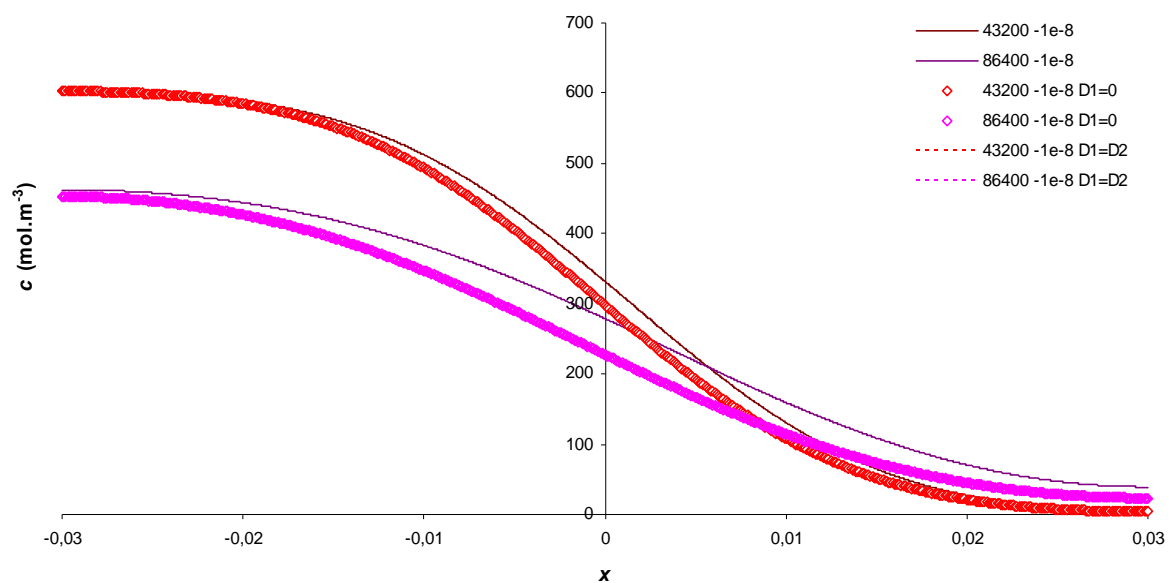
4.4 Reakcie druhého poriadku

Z grafu závislosti toku je viditeľný priebeh zmeny toku na odmocnине času. Pri jednoduchej reakcii druhého poriadku, ktorá ide podľa rovnice $R = k \cdot c^2$, ktorá je na grafe vyjadrená plnou čiarou je vidieť najväčšiu závislosť pri hodnotách rýchlostnej konštanty $k = -10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a $k = 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ostatné krivky predstavujú taktiež rovnicu druhého poriadku idúcej podľa rovnice $R = k \cdot c_A \cdot c_B$, kde krivky predstavujú dve rozdielne situácie. Krivka označená krížikmi demonštruje reakciu, kde difúzny koeficient $D_1 = 0$ a čiarkovaná čiara predstavuje $D_1 = D_2$. Z grafu je vidieť zhodu toku v celom priebehu pre obe hodnoty difúzneho koeficientu, čo naznačuje, vznik koncentračného gradientu látky 2 (väzbových miest v géle) výrazne neovplyvňuje difúziu látky 1. Z grafu vidíme, že krivky pre hodnoty $\pm 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a $\pm 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sú lineárne a prebiehajú podľa Fickovej difúzie a už pri hodnotách $\pm 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a $\pm 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dochádza k zakriveniu (viď Obr. 25).

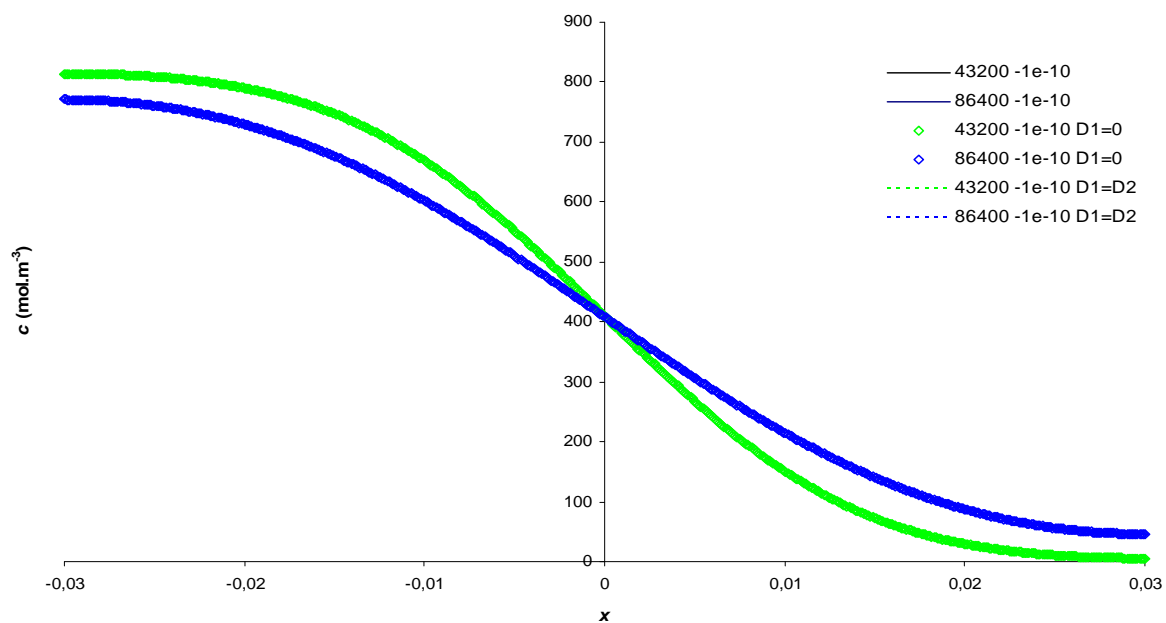


Obr. 25 Závislosť toku pre reakcie druhého poriadku

Na ďalších dvoch grafoch je vidieť zmenu koncentrácie pri priebehu reakcie po 12 hodinách a 24 hodinách v celom prostredí, v ktorom difúzia prebieha. Z grafov je aj viditeľný vplyv rýchlostnej konštanty k . Pri jednoduchej reakcii druhého poriadku, ktorá je zobrazená plnou čiarou, vidieť priebeh reakcie po 12 hodinách a po 24 hodinách pre rýchlostnú konštantu $k = -10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Reakcia prebiehala aj v prípadoch, kde $D_1 = 0$ a $D_1 = D_2$, ktorú predstavuje krivka s kosoštvorcom a čiarkovaná. Tieto krivky sú totožné v celom priebehu reakcie (viď Obr. 26). Pri hodnote rýchlostnej konštanty $k = -10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ je viditeľný zhodný priebeh koncentrácie vo všetkých troch prípadoch, reakcia je zanedbateľná už pri 12 hodinách priebehu, čo nám značí pretáanie kriviek v bode $x = 0$ (Obr. 27).



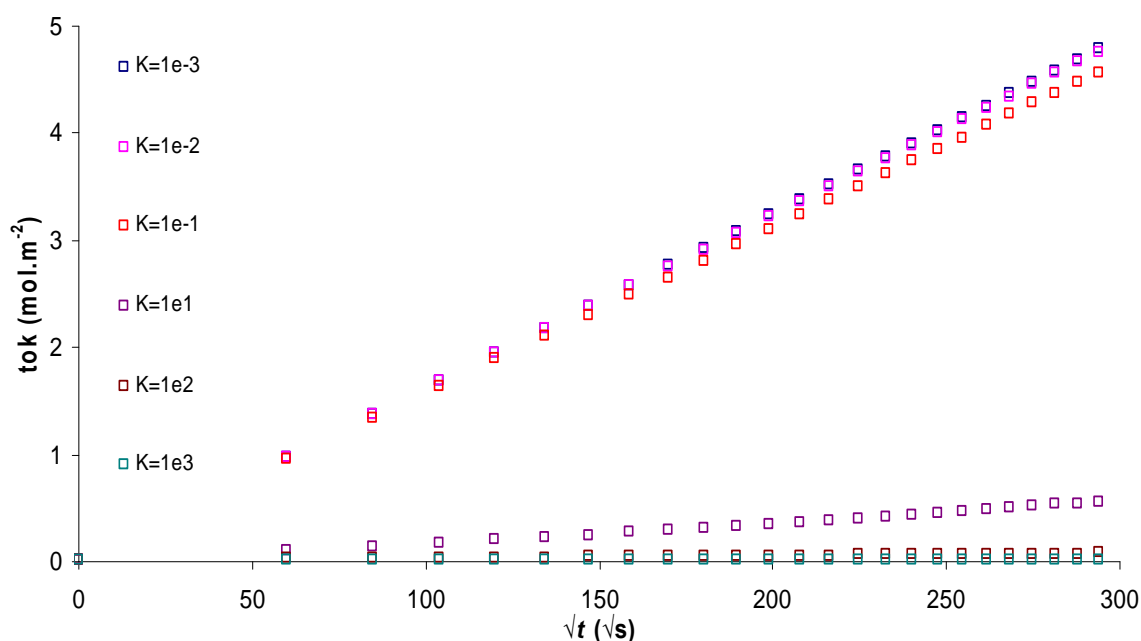
Obr. 26 Koncentračné profily pri reakcii druhého poriadku pre $k = -10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$



Obr. 27 Koncentračné profily pri reakcii druhého poriadku pre $k = -10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

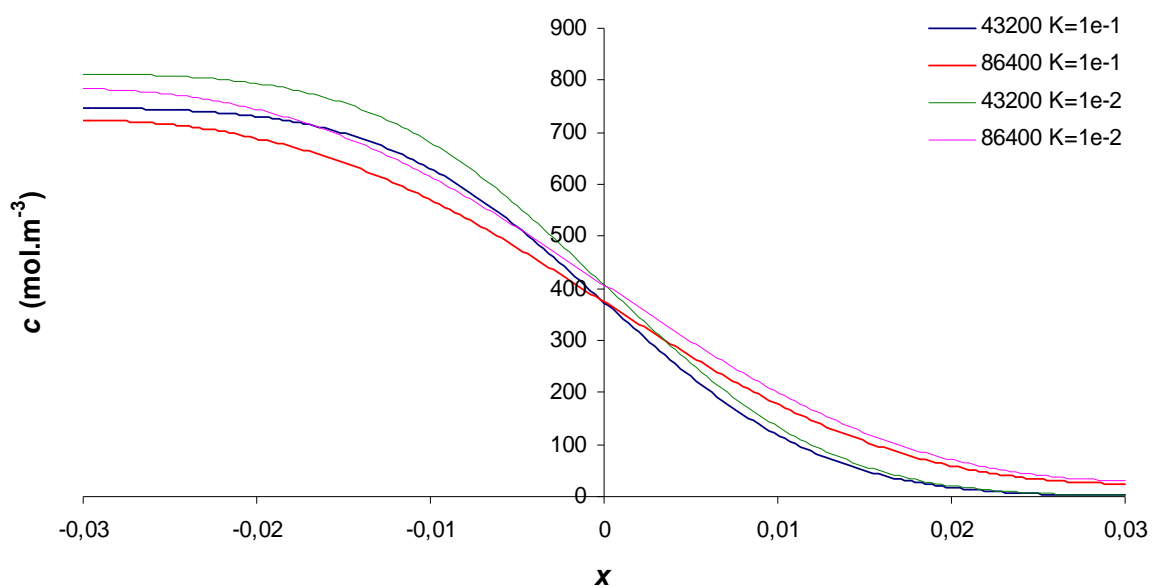
4.5 Spätne reakcie

U spätnej reakcie, ktorá prebieha podľa rovnice $R = -\vec{k} \cdot c_A + \overleftarrow{k} \cdot c_B$, sme zadávali hodnotu K , pomocou ktorej sme ráтали hodnotu protismernej rýchlostnej konštanty $\overleftarrow{k} = \frac{\vec{k}}{K}$, kde $\vec{k} = 10^{-5}$ sme používali pre celú modeláciu konštantné. Na grafe závislosti toku je viditeľné, ako sa nám menil tok pre rôzne hodnoty konštanty K . Vidíme, že tok nám rástol lineárne so zmenou času, čo nám vyjadruje správanie Fickovej difúzie podľa rovnice (19). Najvyšší tok bol u hodnoty $K = 10^{-3}$ a veľmi nepochybné klesal pre $K = 10^{-2}$ a $K = 10^{-1}$. U týchto hodnôt tok po 24 hodinách dosahoval hodnôt blížiacich sa k 5 mol.m^{-2} . Naopak pri hodnote konštanty $K = 100$ až $K = 1000$, tok narastal pomaly, kde po 24 hodinách dosahoval hodnôt $0,6 \text{ mol.m}^{-2}$ a pri hodnote $K = 10$ tok bol len približne $0,1 \text{ mol.m}^{-2}$ (viď Obr. 28).

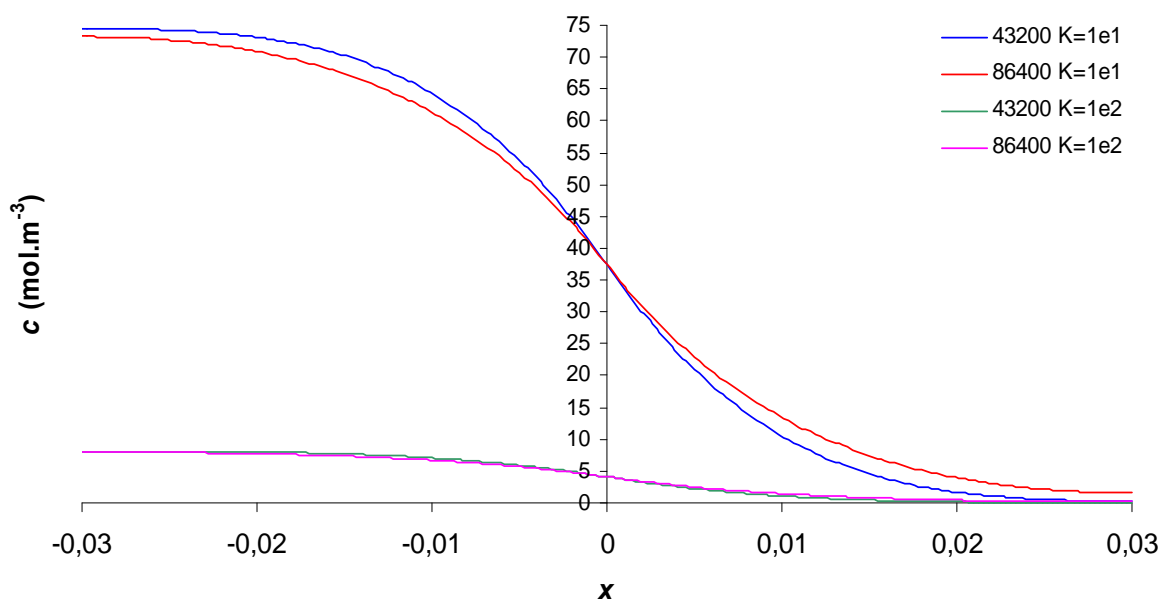


Obr. 28 Závislosť toku na odmocnine času u spätnej reakcie

Na grafe koncentračných profilov vidieť, ako sa nám koncentrácia menila v celom priebehu reakcie. Koncentrácia pre hodnoty konštanty $K = 10^{-1}$ a $K = 10^{-2}$ je zobrazená po 12 hodinách a 24 hodinách. Z grafu je viditeľné, že reakcia pri oboch konštantách K , už bola takmer nepatrná, to nám dokazuje pretáanie kriviek v bode $x = 0$ (viď Obr. 29). Druhý graf nám poukazuje, ako sa menila koncentrácia pri hodnotách konštanty $K = 10$ a $K = 100$. Keď bližšie zrovnáme oba grafy, vidíme vplyv konštanty K na hodnotu koncentrácie, kde pri hodnote $K = 10$ koncentrácia v bode $x = 0$ bola okolo 4 mol.m^{-3} a pri $K = 100$ hodnota koncentrácie dosahovala 40 mol.m^{-3} (viď Obr. 30). Z toho môžeme usúdiť vplyv konštanty K , kde koncentrácia vždy klesá s rastúcim rádom.



Obr. 29 Koncentračné profily pri spätnej reakcii pre $K = 10^{-1}$ a $K = 10^{-2}$



Obr. 30 Koncentračné profily pri spätnej reakcii pre $K = 10$ a $K = 100$

5 ZÁVER

Úlohou mojej bakalárskej práce bolo oboznámenie sa so simuláciou difúzie pomocou programu COMSOL Multiphysics a oboznámenie sa s kinetikou reakcie, sprevádzajúcej difúziu.

V kapitole 4.1 sme sa zaoberali vplyvom dimenzionality prostredia na priebeh difúzie. Na základe modelácie v 1 D, 2 D a 3 D a následným vyhodnotením získaných dát sme dospeli k záveru, že dimenzionalita nijako neovplyvňuje výslednú simuláciu a na základe tohto experimentu sme sa rozhodli ďalej modelovať v 2 D prostredí.

V ďalšej kapitole 4.2 bola modelovaná difúzia v pórovitom médiu, kde sme zisťovali vplyv voľného objemu na tortuóznosti podľa rovnice (20). Pre ideálny prípad, kedy by sa hodnota $\tau = 1$, by bolo možné vplyv voľného objemu obmedziť iba na jednoduchý vzťah. V našom prípade bolo zistené, že voľný objem nemal veľký vplyv na tortuóznosti, ktorá sa pohybovala v rozsahu 0,95 – 1,002. Na základe tohto zistenia sme ďalej voľný objem zanedbávali.

U reakcií prvého poriadku (viď kapitola 4.3) sme difúziu modelovali pre rôzne rýchlostné konštanty k . Zistili sme, že pri hodnote rýchlostnej konštanty $k = -10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a $k = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, dochádza k zakriveniu kriviek, čo nám dokazuje, že v tomto prípade už neprebíha Fickova difúzia podľa rovnice (19). Z grafov koncentračných profilov sme zistili, že pri kladných hodnotách rýchlostnej konštanty dochádza ku vzniku difundujúcej látky a je viditeľné, že koncentrácia nám v $x = 0$ rastie a pri hodnotách rýchlostnej konštanty $k = 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ sa krivky pre 12 a 24 hodín difúzie pretínajú v bode $x = 0$, kedy môžeme reakciu už zanedbávať. So zápornou hodnotou rýchlostnej konštanty dochádza k spotrebovaniu difundujúcej látky; jej koncentrácia klesá aj na začiatku aj v $x = 0$.

Pri reakciách druhého poriadku (kapitola 4.4), sme sledovali na grafe závislosti toku na odmocnine z času vplyv rýchlostnej konštanty. Zistili sme, že tak ako u reakcií prvého poriadku pri hodnote rýchlostnej konštanty $k = -10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a $k = 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, už neprebíha Fickova difúzia. Pri reakciách druhého poriadku sme riešili pre tri rôzne situácie. Pre dva prípady, kedy $D_1 = 0$ a $D_1 = D_2$ vidieť úplnú zhodu v celom priebehu toku, čo naznačuje, vznik koncentračného gradientu látky 2 (väzbových miest v géle) výrazne neovplyvňuje difúziu látky 1. Oproti jednoduchej reakcií vidieť, že vplyv rýchlostnej konštanty na tok je až pri hodnotách $k = 10^{-7}$ a $k = 10^{-8}$, už bol výrazný (neprebíhala Fickova difúzia).

Pri spätných reakciách 4.5 z grafov vidieť, že nám tok pri všetkých hodnotách rýchlostnej konštanty predstavoval lineárnu krivku (Fickova difúzia). Najvyšší tok bol u hodnoty $K = 10^{-3}$ a veľmi nepochybne klesal pre $K = 10^{-2}$ a $K = 10^{-1}$, kde po 24 hodinách dosahoval hodnôt blížiacich sa k $5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$. Naopak pri hodnotách $K = 100$ a $K = 1000$ narastal tok pomaly, kde dosahoval hodnôt $0,6 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$.

6 LITERÁRNE ZDROJE A REŠERŠE

- [1] Dojčanský, J., Longauer, J.: *Chemické inžinierstvo II*, Bratislava 2000, PPA Bratislava, 1. vydanie, ISBN 80-967064-8-9
- [2] Cranck, J.: *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed. Oxford: Claredon Press 1975
- [3] Sedláček, P.: *Teoretické pojednání k disertační práci*. Brno, 2008. 36 s. Dizertační práce.
- [4] Cussler, E.L.: *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1984, pp. 132-143
- [5] Fick, A.: On Lignit Diffusion. *Journal of Membrane Science* [online]. 1995 [cit. 2009-03-16], s. 33-38.
- [6] Patzek, T. W. Fick's Diffusion Experiments Revisited. 2001 [cit. 2009-03-15].
- [7] Havrda, J.: *Silikátové inženýrství I*, Praha 1987, VŠCHT v Praze, 1. vydání,
- [8] Atkins, P. : *Fyzikálna chémia*, Oxford University press, 1998, ISBN 0 19 850102 1.
- [9] Kumar, R., Katare, O.: Lecithin Organogels as a Potencial Phospholipid - Structured System for Topical Drug Delivery. *American Association of Pharmaceutical Scientists PharmSciTech* [online]. 2005 [cit. 2009-04-28].
- [10] Kalina, M. *Difúze měďnatých iontů v huminovém gelu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 36 s.
- [11] Novák, J. P.: *Fyzikální chemie II*. VŠCHT v Praze, 2001, p. 271, 314–317. ISBN 80–7080–436–45.
- [12] Fatin-Rouge, N., Milton, A., Buffle, J.: Diffusion and Partitioning of Solutes in Agarose Hydrogels: The relative Influence of Electrostatic and Specific Interactions. *Journal of Physical Chemistry* [online]. 2003 [cit. 2009-05-01], s. 12126-12137.
- [13] Masaro, L., Zhu, X. X.: Physical Models of Diffusion for Polymer Solutions, Gels and Solids. *Progress in Polymer Science*, Volume 24, Issue5, August 1999, p. 731-775
- [14] Potter, K., McFarland, E. W. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 6 (1996) 323-331
- [15] Clough, R. W., Wilson, E. L. *Early Finite Element*. 1999. s. 1-35.
- [16] *Metoda Konečných prvků*. [s.l.] : [s.n.], 1998. 126 s.

- [17] Fink, M., Řezníček, L.: *FEM/MKP - Základy použití metody konečných prvků pro technické výpočtu v programu Autodesk Inventor Professional*. [s.l.] : [s.n.], 2006. 60 s.
- [18] *Www.en.wikipedia.org* [online]. 2009- [cit. 2009-05-02]. Dostupný z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/COMSOL_Multiphysics>.
- [19] *COMSOL Multiphysics Chemical Engineering Module : User Guide*. [s.l.] : [s.n.], 2008. 306 s.
- [20] Vikhorev, P. G., et al. Diffusion Dynamics of Motor-Driven Transport: Gradient Production and Self-Organization of Surfaces. *Langmuir* [online]. 2008, no. 24 [cit. 2009-05-10], s. 13509-13517.
- [21] Munchow, G., et al. Protein Diffusion Across the Interface in Aqueous Two-Phase Systems. *Langmuir* [online]. 2008, no. 24 [cit. 2009-05-10], s. 8547-8553.
- [22] Sedláček, P.; Klučáková, M.; Malenovská, M. Diffusivity of Cu²⁺ in the humic gel. In *Proc. 14th Meeting of International Humic Substances Society. From Molecular Understanding to Innovative Applications of Humic Substances. Part I*. Leninské Gory 1-3 Moscow: Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 2008. s. 465-468. ISBN: 80-248-0786-6.
- [23] Lide D.R. 1995. *Handbook of Chemistry and Physics*. 76th Edn., CRC Press, New York.